فصلنامه‌ی علمی

علم و مهندسی سرامیک

دوره‌ی ۱۱، شماره‌ی ۳، پاییز ۱۴۰۱

مروری بر خواص مکانیکی و حرارتی سرامیک‌های فوق دما بالای دیبورایدی

نوع مقاله: علمی پژوهشی

امید خانعلی[1]*، مهری مشهدی[2]

[1] دانشجوی دکتری، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت

[2] دانشیار، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری های ساخت

* O.khanali@mut.ac.ir

اطلاعات مقاله:

دریافت: ۲۰ فروردین ۱۴۰۱

پذیرش: ۶ شهریور ۱۴۰۱

صفحه ۱۶ تا صفحه ۴۰

در دسترس در نشانی:

www.ijcse.ir

زبان نشریه: فارسی

شاپا چاپی: ۲۳۵۲-۲۳۲۲

شاپا الکترونیکی:

۲۷۸۳-۳۰۰۳

چکیده:

بوریدها، کاربیدها و نیتریدهای سرامیکی با داشتن نقطه ذوب بالا، مقاومت نسبتاً خوب در برابر اکسیداسیون و محیط‌های خورنده مورد توجه بسیاری از محققان در صنعت‌های مختلف دما بالا هستند که این خانواده از مواد به سرامیک‌های فوق دما بالا[1] (UHTC) شناخته می‌شوند. همه UHTCها پیوند بسیار قوی دارند که به آن‌ها پایداری ساختاری در دماهای بالا را می‌دهد و در بین آن‌ها ترکیبات دیبورایدی بالاترین درجه مقاومت در برابر اکسیداسیون را ارائه می‌دهند که در مقایسه با کاربیدها و نیتریدها، دی‌بوریدها دارای رسانایی حرارتی بالایی هستند و مقاومت آن‌ها در برابر شوک حرارتی افزایش می‌دهد. مطالعات بیش‌تر برروی دیبورایدی‌ها به خصوص دی‌بورایدِ زیرکونیوم (ZrB_2) به عنوان امیدوارکننده‌ترین کاندید برای استفاده در کاربردهای دمای بالا انتخاب شد. در مقاله مروری حاضر به خواص مکانیکی و حرارتی آن‌ها به خصوص ZrB_2 پرداخته می‌شود و همچنین اثر افزودنی مانند SiC برای بهبود خواص مکانیکی یا حرارتی و/یا بهبود مقاومت در برابر اکسیداسیون در محیط‌های شدید در دماهای بالاتر از ۲۰۰۰ درجه سانتی‌گراد متمرکز شده است.

کلیدواژه:

سرامیک‌های فوق دما بالا، UHTC، بوریدها، ZrB_2، HfB_2.

کد DOR: 20.1001.1.23222352.1401.11.0.12.2

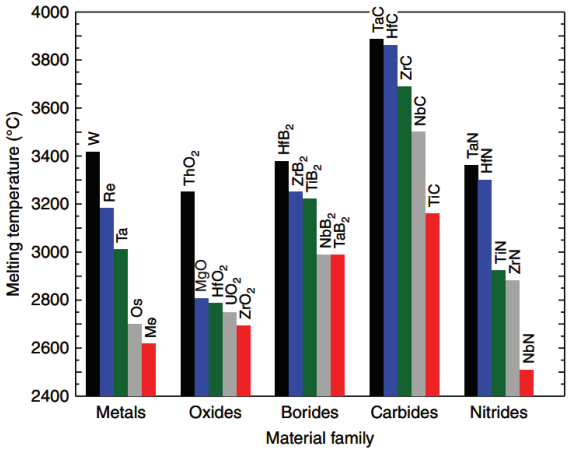
۱- مقدمه

ترکیبات فوق دما بالا مانند کاربیدهای، بوریدها و نیتریدها سرامیکی با داشتن خواصی مانند نقطه ذوب بالا، سختی بالا و مقاومت در برابر اکسیداسیون و محیطی خورنده مورد توجه

[1] Ultra High Temperature Ceramics

برای کاربردهای خاص می‌باشد. در دهه ۱۹۶۰ توسط آزمایشگاه مجهز تحت عنوان ManLabs با یک برنامه تحقیقاتی تعریف شده با بودجه مشخص مواد فوق دمابالای سرامیکی مورد بررسی و تحقیق قرار گرفت. [۱، ۲] آزمایش ها روی این مواد برای رفع نیاز به تحمل حرارتی در دماهای بالا انجام شد. موادی که امکان توسعه وسایل نقلیه پروازی مافوق صوت را فراهم می‌کند. ۲ در همان زمان نیز، ناسا[۱] در حال بررسی مواد با دمای بالا برای رفع نیازهای تجهیزاتی خود بود. ترکیبات مختلفی از جمله دیبورایدها، کاربیدها، نیتریدها و سیلیسیدها و بسیاری از مواد دیگر در این پروژه‌ها مورد بررسی قرار گرفتند که در این میان تلاش‌های تحقیقاتی را برای بررسی دقیق دی‌بوریدهای فلزات واسطه گروه‌های IV و V که شامل عناصری مانند Ti، Zr، Hf، Nb، Ta بود بیش تر متمرکز کرد. از میان دی‌بوریدهای فلزات واسطه، دی‌بورید هافنیوم (HfB_2) و دی‌بورید زیرکونیوم (ZrB_2) به عنوان بهترین کاندیدها برای کاربردهای دمای بالا مانند کلاهک دماغه، لبه‌های نوک تیز، پره‌ها و خروجی نازل‌ها برای استفاده در پروازهای با سرعت بالا بررسی شدند. پیوند کووالانسی قوی این مواد عامل نقطه ذوب بالا، مدول و سختی بالا نیز می‌باشد که خانواده مواد UHTCها بیش‌تر دارای این پیوند قوی می‌باشند. در مقایسه با ترکیبات کاربیدی و نیتریدی، دی بوریدها تمایل به هدایت حرارتی بالاتری را دارند که منجر به افزایش مقاومت به شوک حرارتی آن‌ها می‌شود و آن‌ها را برای بسیاری از کاربردهای حرارتی در دمای بالا مطلوب می کند. [۳، ۴] تحقق شناخت از پتانسیل کامل UHTCها به عنوان موادی با دمای فوق بالا در آینده نیاز به دانش کامل از خواص و رفتار آن‌ها در شرایط مختلف دما، محیط و شرایط تنشی متفاوت است. هدف اصلی این مقاله مروری بر تحقیقات و نتایجی که بر روی UHTCها به خصوص ترکیبات دی‌بورایدی است که مهم‌ترین آن‌ها ترکیبات حاوی HfB_2 و یا ZrB_2 می‌باشد. نتایج حاصل از مواد حاوی ZrB_2 به عنوان جزء اصلی با افزودنی SiC برای افزایش مقاومت در برابر اکسیداسیون، خواص مکانیکی و مقاومت در برابر تنش حرارتی نیز مورد بررسی قرار گرفته است [۵].

منطقی‌ترین تعریفی که برای UHTCها می‌توان ارائه کرد این است که این مواد در دمای ۳۰۰۰ درجه سانتی‌گراد یا بالاتر ذوب می‌شوند. همانطور که در شکل ۱ نشان داده شده است، مواد بسیار کمی این ویژگی را دارند.



شکل ۱- انواع مواد سرامیکی و فلزی فوق دمابالا تقسیم شده بر اساس گروه بندی آن‌ها [۷].

به عنوان مثال، تنها سه عنصر فلزی دارای دمای ذوب بالای ۳۰۰۰ درجه سانتی‌گراد هستند که شامل W، Re و Ta است. بایستی در نظر داشت که کربن به دلیل پیچیدگی رفتاری و

[۱] NASA

ساختاری آن در این گروه گنجانده نشده است. همچنین ThO_2 تنها ماده سرامیکی اکسیدی است که دمای ذوب بالای ۳۰۰۰ درجه سانتی‌گراد دارد. موادی که دمای ذوب بالای ۳۰۰۰ درجه سانتی‌گراد دارند شامل بوریدها، کاربیدها و نیتریدهای فلزات هستند. در نتیجه، بیش‌تر مطالعات در مورد UHTCها بر روی ترکیباتی مانند ZrB_2، HfB_2، TaC، TaB_2، ZrC و HfC متمرکز شده است

۲- نوع پیوند ترکیبات بورایدی، دیاگرام فازی سرامیک‌های فوق دمالای دیبورایدی

پیوندهای سرامیکی معمولا در سه کلاس یونی، کوالانسی و بینابینی تقسیم می‌شوند. بوریدها، کاربیدها و نیتریدهای سرامیکی همگی دارای پیوندهای شیمیایی با درصد بالایی پیوند کوالانسی بسیار قوی هستند که به آن‌ها پایداری ساختاری در دمای بالا را می‌دهد. از بین این‌ها پیوندهای بورایدی وکاربیدی سرامیکی اهمیت زیادی دارند، هر دو پیوند به دلیل سختی بسیار زیاد و همچنین پایداری حرارتی و شیمیایی عالی ارزشمند هستند. این مواد از شبکه‌های بورایدی و کربنی قوی تشکیل شده‌اند. آن‌ها همچنین به داشتن استحکام و سختی بالا در دماهای بالا معروف هستند. در جدول ۱ خواص برخی از مهم‌ترین مواد سرامیکی دمابالا را که بر حسب نوع ترکیب آن‌ها که شامل کاربیدها، نیتریدها و بوریدها می‌باشد آورده شده است که در مقایسه‌ای بین انواع خواص حرارتی و مکانیکی آن‌ها می‌شود [۵، ۸].

جدول ۱- خواص برخی از مهم‌ترین مواد سرامیکی دمابالا را که بر حسب نوع ترکیب آن‌ها که شامل کاربیدی‌ها، نیتریدی‌ها و بوریدها [۸]

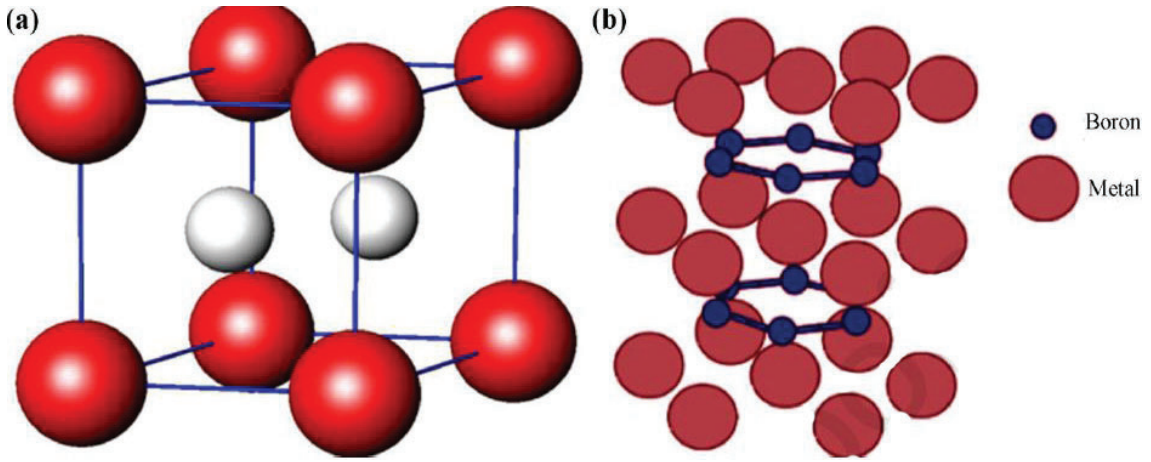
ماده	ساختار کریستالی	نقطه ذوب (°C)	چگالی (g/cc)	CTE ($\alpha;10^{-6}$ K^{-1})	هدایت حرارتی ($W\ m^{-1}\ K^{-1}$)	مقاومت الکتریکی ($\mu\Omega.cm$)	مدول الاستیک (GPa)	سختی (GPa)	چقرمگی شکست ($MPam^{1/2}$)	استحکام خمشی (MPa)	مقاومت به اکسیداسیون (°C)
بوریدها											
TiB_2	HCP	3225	4.5	8.6	60-120	9-15	500-560	25-35	4-5	700-1000 (۳ نقطه‌ای)	<1200
ZrB_2	HCP	3200	6.1	6.8	60	10-32	340-500	20-25	4	300-400	1200-1400
HfB_2	HCP	3380	11.2	6.3	104	11	480	21-28		350-450 (۴ نقطه‌ای)	1200-1400
TaB_2	HCP	3040	12.5	8.2		33	248-551	20-25	4.5	555 (۴ نقطه‌ای)	1200-1400
NbB_2	HCP	3036	6.9				637	21	4	414 (۳ نقطه‌ای)	
کاربیدی‌ها											
HfC	FCC	3900	12.8	6.6	20	45	300-340	26	1.7	250-350	< 800 >1800
TaC	FCC	3800	14.5	6.3	30	30	470-540	14-19	3.4	600-700	< 1400
ZrC	FCC	3530	6.6	6.7	20.5	63	480	27	2	400 (۳ نقطه‌ای)	
NbC	FCC	3500	7.6	6.7		74	338	20			< 800 >1800
TiC	FCC	3100	4.9	7.7	68	451					
نیتریدی‌ها											
TiN	FCC	2950	5.4	9.3	19.2						
ZrN	FCC	2950	7.3	7.2	20.5		380			330	< 800
HfN	FCC	3385	13.9	6.9	23		420			290-350	< 800

مهم‌ترین بوریدهای سرامیکی HfB_2 و ZrB_2 می‌باشند. و اگر مقایسه‌ای بین پیوندهای بورایدی با سایر پیوندهای کاربیدی و نیتریدی داشته باشیم می‌توان گفت که این مواد سرامیکی پایه بورایدی از پیوند بسیار قوی بین اتم‌های بور با فلز تشکیل شده‌اند، مطابق جدول ۱ بایستی در نظر داشت که پیوند آن‌ها عموما به اندازه کاربیدها قوی نیست و بنابراین این مواد اغلب دارای نقطه ذوب کم‌تر از کاربیدها هستند. معمولا پیوندهای دارای ساختار بورایدی دارای رسانایی حرارتی و الکتریکی بالاتر از حد معمول نسبت به کاربیدها و نیتریدها هستند، و همچنین ضرایب انبساط حرارتی پایینی دارند که برای ترکیبات بورایدی مقاومت نسبتاً خوبی در برابر شوک حرارتی ایجاد می‌کند. همچنین جدول ۱ می‌توان مشاهده کرد که سرامیک‌های بورید نسبت به کاربیدها و نیتریدها مقاومت اکسیداسیون بهتری دارند که ماهیت این ویژگی در بخش های بعدی مورد بررسی قرار خواهد گرفت[۶، ۸].

۲-۱- ساختار کریستالی پیوندهای بورایدی

با توجه به ساختار کریستالی، سرامیک‌های دی‌بوریدی عموما شامل فلزات واسطه (به طور کلی؛ MB_2، که در آن Hf, Ti, M= Zr, Ta,)، تمایل به داشتن ساختار بلوری شش‌ضلعی ابتدایی از نوع AlB_2 دارند (شکل ۲a). با گروه فضایی P6/mmm. این یک ساختار لایه‌ای است که در یک ساختار کریستالی شش‌ضلعی (HCP) با لایه‌های متناوب فلز واسطه (M) و بور (B) مرتب شده است که معمولاً حلقه‌های دوبعدی را عمود بر محور c تشکیل می‌دهند (شکل ۲b). [۶]، [۵۴]. با توجه به نماد معمولی ABABAB برای ساختار HCP، توالی انباشتگی اتم‌های M به صورت AAA است و با اتم‌های B در مکان‌های بینابینی بین لایه‌های A قرار دارند و ساختار شبکه‌ای با پیوند کووالانسی قوی را تشکیل می‌دهند. به طور دقیق‌تر، اتم‌های M در مکان‌های شبکه (۰، ۰، ۰) قرار دارند، در حالی که اتم‌های B در (۱/۳ ۲/۳ ۱/۲) و (۲/۳، ۱/۳، ۱) قرار دارند. هر اتم M توسط شش همسایه M در سطح خود و ۱۲ همسایه B با هم فاصله (شش در بالا و شش همسایه زیر لایه M) احاطه شده است. در حالی که هر اتم B توسط سه همسایه B در صفحه خود و توسط شش اتم M (سه اتم بالا و پایین لایه B) احاطه شده است. به طور کلی، ترکیب پیوندهای M-M، B-B و M-B بر خواص مواد موثر است.

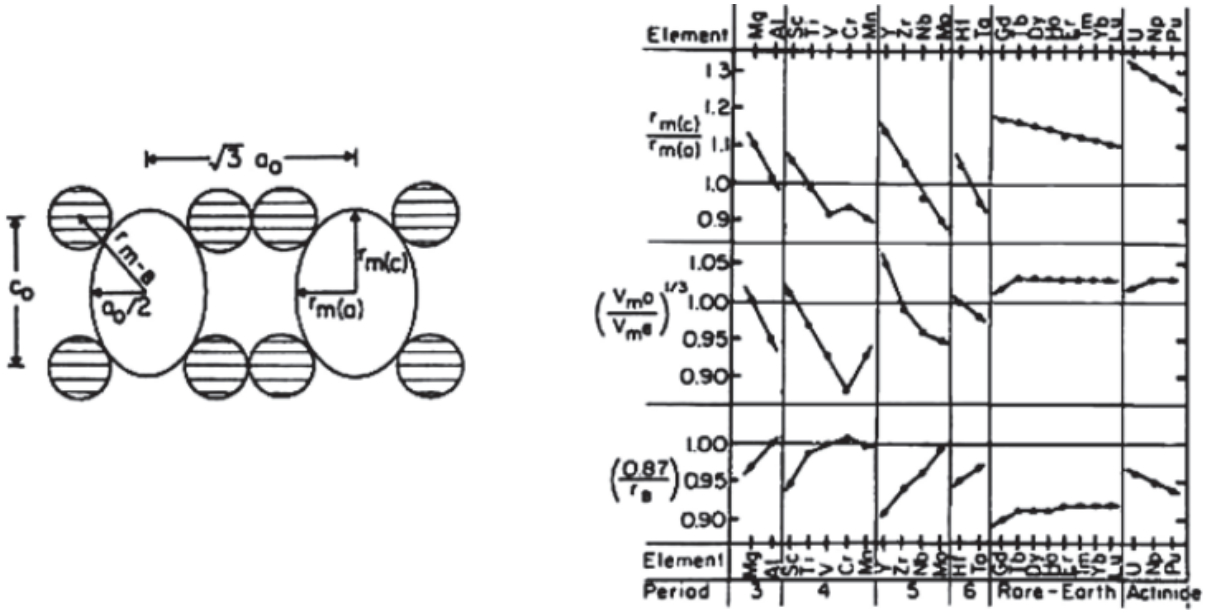
بوریدها، تا حد زیادی به دلیل تمایل به پیوندکوالانسی B-B، پیوندهای فلزی Zr-Zr و پیوندهای یونی و کووالانسی Zr-B دارای ساختارهای منحصر به فردی هستند. به دلیل پیوند قوی B-B، بسیاری از این ترکیبات تمایل به داشتن خواص فلزی دارند و بسیار سخت هستند [۱۱، ۱۲]. از آنجایی که استحکام باند معمولاً خواص اصلی را تعیین می‌کند، استحکام بالای حلقه‌های B-B و پیوندهای M-B به این مواد خاصیت تحمل در دماهای بالا را می‌دهد. نقطه ذوب بالا (>۳۰۰۰ درجه سانتی‌گراد)، سختی، مدول الاستیک و همچنین مقاومت بالای شیمیایی دی بوریدها عمدتاً به ساختار کریستالی و پیوند اتمی آن‌ها مرتبط است. همچنین وجود پیوند فلزی Zr-Zr منجر به پدید آمدن ویژگی‌های ساختاری شبه‌فلزی از جمله رسانایی حرارتی و الکتریکی بالا شود [۱۳، ۱۴]. با توجه به این ویژگی‌های مطلوب، ZrB_2برای استفاده در الکترودهای دمای بالا، پوشش‌های نسوز، ابزارهای برش و لبه‌های پیشرو در وسایل نقلیه مافوق صوت پیشنهاد شده است. در بسیاری از این کاربردها مانند لبه های جلویی، داشتن قطعات کاملاً متراکم و همچنین داشتن رسانایی حرارتی بالا مطلوب است[۱۵، ۱۶].



شکل ۲- الف) ساختار کریستالی دی‌بوریدهای AlB_2، نمایش کلی ساختار بلوری و آرایش‌های اتمی برای دی‌بوریدهای (ب) تصویری از شبکه شش‌ضلعی اتم‌های بور، با اتم‌های فلزی که در وسط قرار دارند. محور c در بالا و پایین شبکه بور [۹، ۱۰].

اسپیر[۱] سه پارامتر پیوند شیمیایی را برای بورایدهای نوع AlB_2 محاسبه کرده است که در شکل ۳ نشان داده شده است. این پارامترها نسبت به دو محور بیضوی اتم فلزی و انحراف از اتم فلزی به دست آمده است.

پارامتر میانی، نسبت حجم عنصر فلز در حالت عادی به اتم فلزی در ساختار دی‌بورید است.



شکل ۳- A) نمایش صفحه (۱۱۰) در انواع ترکیب‌های ساختار دی‌بورایدی که نشان‌دهنده پارامتر هندسی کریستال است. B) جدول پارمتر پیوند محاسبه شده از طریق پارامتر هندسی در شکل a برای انواع ترکیبات فلزی [۱۷].

[۱] Spear

نسبت‌های کم‌تر از یک، نشان‌دهنده‌ی این است که فلز از فاصله‌ی موجود کوچک‌تر و تحت فشار کششی است، در حالی که نسبت‌های بزرگ‌تر از یک، نشان‌دهنده‌ی این است که اتم فلزی در ساختار، تحت فشار می‌باشد.

نسبت‌های متفاوت نسبت به واحد یک نشان‌دهنده ی این است که پیوندهای M-M و M-B دارای استحکام کم‌تری نسبت به حالت بهینه هستند. در نهایت، پارامتر اندازه‌ای از استحکام پیوند B-B است و این نسبت، نسبت مربوط به متوسط شعاع آزاد و مینیمم بور در دی‌بورید است. مقادیر کوچک‌تر، نشان‌دهنده‌ی کشیده شدن پیوند و یا انرژی‌های پیوند کم است. و از این محاسبه‌ها، اسپیر نتیجه‌گیری کرد که پیوند M-B به پیوند اصلی در ساختاری بوریدهای نوع AlB_2 است. نسبت مشارکت این پیوند از پیوندهای M-M و B-B بیش‌تر است. به طور نمونه وار، اعوجاج کم‌تر موجب می شود که پیوند قوی‌تری باشد تا اتم‌ها را در کنار هم قرار بگیرند. وقتی درجه‌ی پیوند افزایش می‌یابد، نقطه ذوب، مدول و سختی نیز افزایش می‌یابد. این مسئله علاوه بر دی‌بوریدها، در کاربیدها و نیتریدها نیز مشاهده شده است [۴].

۲-۲- دیاگرام‌های فازی

شناخت از رفتار UHTCها در دماهای بالا نیاز به بررسی دیاگرم‌های فازی فلز مربوطه با عنصر بور است که داده‌های ارزشمندی را می‌توان از دیاگرام‌ها استخراج کرد حال در بخش حاضر مهم‌ترین دیاگرام فازی دیبورایدها که شامل Ti-B، Zr-B، Ta-B و Hf-B آورده شده است. در ابتدا در جدول ۲ انواع فازهای دیبورایدی مربوط به هر ترکیب با ساختار کریستالی آن، گروه فضایی و پارامترهای شبکه آورده شده است.

در فلزات واسطه بورایدی، فلزات با اندازه اتمی بزرگ‌تر و آن هایی که لایه‌های پر نشده دارند تشکیل فازهای غنی از عنصر بور با شبکه ای ۲ یا ۳ بعدی بور می‌دهند. همچنین، فلزاتی که دارای اندازه‌های اتمی کوچک‌تر هستند و تعداد الکترون‌های d بیش‌تری دارند، تشکیل فازهای غنی از عنصر فلزی با چند پیوند غنی از بور را ترجیح می‌دهند. دیاگرام فازی دوتایی TiB_2، ZrB_2 و HfB_2 در شکل ۴ ارائه شده است. در نمودار فاز دوتایی Ti-B، سه فاز بین فلزی اورتورومبیک TiB اورتورومبیک، Ti_3B_4 و TiB_2 شش‌ضلعی وجود دارد. فازهای غیراستوکیومتری TiB و TiB_2 دارای محدوده باریکی هستند، در حالی که Ti_3B_4 دارای ترکیب استوکیومتری ثابت است. فازهای TiB و Ti_3B_4 به ترتیب در دمای ۲۱۸۴ درجه سانتی گراد و ۲۱۹۹ درجه سانتی‌گراد از طریق واکنش پریتکتیک تجزیه می‌شوند. در مقابل، TiB_2 به طور همزمان در دمای ۳۲۱۶ درجه سانتی‌گراد ذوب می‌شود و در محدوده استوکیومتری کسر مولی ٪۰/۳۳ Ti وجود دارد. در مورد سیستم Zr-B، ZrB_2 یک فاز مهم با نقطه ذوب بالا ۳۲۴۳ درجه سانتی‌گراد است (شکل ۴d). از طریق واکنش یوتکتیک در حدود ۱۶۹۰ درجه سانتی‌گراد و کسر مول ٪۰/۳۳ Zr تشکیل می‌شود. فاز ZrB_{12} به طور نامتجانس در ۲۰۸۹ درجه سانتی‌گراد ذوب می‌شود و ZrB_2 را تشکیل می‌دهد [۱۸، ۱۹]. فازهای HfB مکعبی، HfB_2 شش‌ضلعی و HfB_{12} مکعبی در نمودار فاز دوتایی Hf-B وجود دارد [۱۸، ۲۰]. هر دو فاز HfB و HfB_2 دارای محدوده همگنی هستند و HfB_2 دارای بالاترین نقطه ذوب (۳۳۸۰ درجه سانتی‌گراد) است. در نمودار فاز Ta-B، شش فاز بوراید مانند Ta_2B، Ta_3B_2، TaB، Ta_3B_4، TaB_2 و Ta_5B_6 وجود دارد [۲۱]. در بین این فازها، تنها TaB

و TaB_2 از دمای اتاق (RT) تا دمای ذوب خود پایدار هستند. فاز TaB_2 با دمای ذوب ~۳۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، دارای محدوده ترکیبی گسترده‌ای بین ۶۱ و ۷۲ در B٪ یا ۶۴ و ۷۲ در B٪ زیر دمای یوتکتیک ~۲۰۵۵ درجه سانتی گراد است [۸].

۲-۳- رفتار ترمودینامیکی

برخی از خواص ترمودینامیکی برای مواد فوق دما بالای سرامیکی دی‌بورایدی در جدول ۳ آورده شده است. داده‌های این جداول توسط پانکراز[۱] و همکارانش جمع‌آوری شده است

آنتالپی‌های تشکیل به شدت وابسته به انرژی‌های آزاد گیبس برای تشکیل بوریدها است زیرا شرایط آنتروپی کم است. این همچنین به این معنی است که انرژی آزاد نسبتاً مستقل از دما است.

آنتالپی‌های تشکیل چندین سیستم بورایدی توسط سامسونو[۲] و وینیتیسکی[۳] نیز محاسبه شده است. [۲۳] می‌توان نتیجه گرفت که پایداری دی‌بوریدها به ترتیب $HfB_2 > ZrB_2 > TiB_2 > TaB_2$ می‌باشد، که کم‌ترین آن TaB_2 و بیش‌ترین مقدار HfB_2 است که کم‌ترین انرژی تشکیل پیوند را دارد.

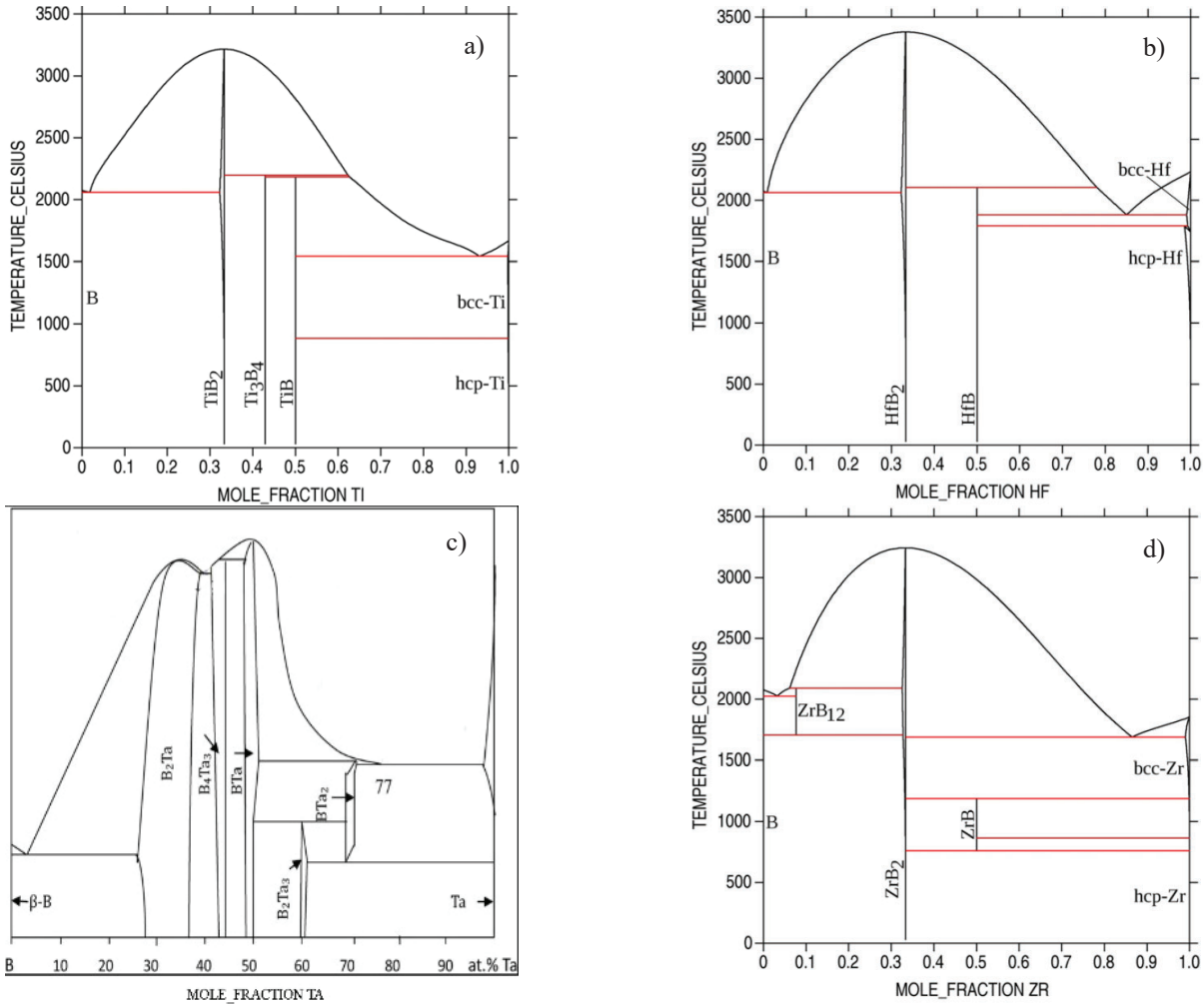
جدول ۲- تغییرات فازی، ساختار کریستالی، گروه فضایی و پارامتر شبکه برای انواع سرامیک‌های دیبورایدی [۸]

سیستم	فاز	ساختار کریستالی	گروه فضایی	پارامترهای شبکه (nm)
Ti-B	TiB_2	HCP	P6/mmm(191)	a= 0.3027, b= 0.3027, c= 0.3231
	TiB	Orthorhombic	Pnma (62)	a= 0.6099, b= 0.3047, c= 0.4552
	Ti_3B_4	Body centered Orthorhombic	Immm (71)	a= 0.3042, b= 0.3259, c= 1.3730
Zr-B	ZrB_{12}	FCC	Fm-3m (225)	a= 0.7407, b= 0.7407, c= 0.7407
	ZrB_2	HCP	P6/mmm(191)	a= 0.3170, b= 0.3170, c= 0.3533
	ZrB	FCC	Fm-3m (225)	a= 0.4650, b= 0.4650, c= 0.4650
Hf-B	HfB_{12}	FCC	Fm-3m (225)	a= 0.7377, b= 0.7377, c= 0.7377
	HfB_2	HCP	P6/mmm(191)	a= 0.3142, b= 0.3142, c= 0.3476
	HfB	FCC	Fm-3m (225)	a= 0.4620, b= 0.4620, c= 0.4620
Ta-B	TaB_2	HCP	P6/mmm(191)	a= 0.3076, b= 0.3076, c= 0.3275
	Ta_3B_4	Body centered Orthorhombic	Immm (71)	a= 0.3132, b= 0.3291, c= 1.3994
	Ta_5B_6	single-face centered Orthorhombic	Cmmm (65)	a= 0.3138, b= 2.2609, c= 0.3286
	TaB	single-face centered Orthorhombic	Cmcm (63)	a= 0.3280, b= 0.8670, c= 0.3155

جدول ۳- داده‌های ترمودینامیکی برای UHTCها پایه دیبورایدی [۲۲]

	آنتالپی تشکیل Hf (kJ/mol)			انرژی آزاد گیبس Gf (kJ/mol)		
ماده	298 K	1000 K	2000 K	298 K	1000 K	2000 K
HfB_2	-335.98	-334.90	-	-332.20	-324.49	-
ZrB_2	-322.14	-326.65	-340.36	-318.16	-306.34	-279.60
TiB_2	-323.84	-326.59	-347.87	-319.69	-308.34	-347.87
TaB_2	-209.20	-209.77	-208.02	-206.53	-200.18	-191.02

[۱] Pankratz
[۲] Samsonov
[۳] Vinitiskii



شکل ۴- تعادل فاز مبتنی بر نمودار فاز در درک مجموعه فازی سرامیک‌های متخلخل مهم است a) Ti-B و b) نمودار فاز تعادل دوتایی c Hf-B) نمودار فاز تعادل دوتایی d Ta-B) نمودار فاز تعادل دوتایی Zr-B. [۱۸، ۱۹]

۳- خواص

۳-۱- خواص الکتریکی ZrB_2

خواص الکتریکی معمول برای برخی از مواد از نوع UHTC از جمله HfB_2 و ZrB_2 در جدول ۴ آورده شده است. همچنین دی‌بوریدها مقاومت بسیار کم‌تری نسبت به کاربیدهای دارند.

مقاومت کم بوریدها به آن‌ها اجازه می‌دهد تا با استفاده از روش EDM[۱] ماشین کاری شوند. توانایی استفاده از این تکنیک امکان تولید اشکال پیچیده را با هزینه کم‌تر در مقایسه با ماشین‌کاری سنتی الماس فراهم می‌کند.

۳-۲- خواص مکانیکی دی بوریدها

در میان UHTCها، دی‌بوریدهای فلزات واسطه به طور گسترده

[۱] Electrical Discharge Machining

مورد مطالعه قرار گرفته‌اند و خواص مکانیکی، حرارتی آن‌ها در جدول ۱ آورده شده است. به عبارت دقیق‌تر، دی‌بوریدها با چگالی کم تا زیاد (۱۲/۵–۴/۵ g/cc) مشخص می‌شوند، برخی از دی‌بوریدهای که بیش‌تر مورد توجه هستند مانند HfB_2 و ZrB_2 که دارای چگالی کم ضریب انبساط حرارتی متوسط (K^{-1}CTE ؛ ۶/۳–۸/۶×۱۰–۶)، هدایت حرارتی بالا (W/mK ۱۲۰ –۶۰)، مقاومت الکتریکی کم (μΩ.cm ۳۳–۹)، مدول الاستیک بالا (GPa ۵۶۰–۲۵۰)، سختی (GPa ۳۵–۲۵)، چقرمگی شکست متوسط ($MPa.m^{1/2}$ ۵–۴)، استحکام خمشی خوب (MPa ۱۰۰۰–۳۰۰) و مقاومت در برابر اکسیداسیون (حداقل تا ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد) منجر شده است که بیش‌تر مورد توجه قرار بگیرند چنین ویژگی‌های مکانیکی، دی بوریدهای فلزی واسطه را برای کاربردهای مختلف مانند بوته‌های فلزی مذاب، ابزارهای برش، قطعات مقاوم در برابر سایش، الکترودهایی برای ماشین‌کاری تخلیه الکتریکی، دستگاه‌های الکتریکی، مواد زرهی مناسب می‌سازد. همچنین سپر نوترونی در کاربردهای هسته‌ای، نازل موشک، قطعات نسوز، و سایر قطعات ساختاری با دمای بالا و غیره [۱، ۲۳].

همانطور که قبلاً مطرح شد رسانایی حرارتی بوریدها معمولاً در مقایسه با بسیاری از سرامیک‌های دیگر زیاد است که علت آن دو موضوع ساختارشبکه‌ای و هم مشارکت الکترونیکی در انتقال فونون است. برای یک دماغه هواپیمای فراصوت، رسانایی حرارتی بالا موجب کاهش تنش‌های حرارتی درون ماده می شود. رسانایی حرارتی بالا همچنین اجازه می‌دهد تا انرژی به دور از نوک لبه پیشرو هدایت شود و از سطوح قطعه با شار حرارتی کم‌تر تابش شود و دمای قطعه به مقدار زیادی افزایش نیابد.

۳–۳– خواص مکانیکی ZrB_2

مقادیر مدول الاستیک گزارش شده برای سرامیک‌های ZrB_2 با و بدون افزودنی‌های کمک تف‌جوشی در جدول ۵ ارائه شده است. مدول الاستیک وابسته به تخلخل و مواد افزودنی تقریباً از ۳۵۰ تا تقریباً ۵۳۰ GPa متغیر است (شکل ۵). داده برای ZrB_2 کاملاً متراکم ۵۱۱ GPa و در مقایسه باسایر مقادیر اندازه‌گیری شده ۵۰۰–۴۹۰ GPa به دستآمد [۳، ۲۴].

جدول ۴- مقایسه خواص الکتریکی برخی از UHTCها

ماده	مقاومت الکتریکی 10^{-6} Ω*cm	دما °C	مراجع
ZrB_2	۱۲/۱	۲۰	۳۱
ZrB_2-20v% SiC	۱۰/۲	۲۰	۳۱
HfB_2	۱۱	۲۵	۲۰
HfB_2-20v% SiC	۹/۶	۲۰	۲۰
TiB_2	۹	۲۵	۲۰
TaB_2	۳۳	۲۵	۲۰
HfC	۱۰۹	۲۰	۳۱
ZrC	۶۳	۲۵	۳۱
TiC	۶۸	۲۵	۲۵
TaC	۳۰	۲۵	۲۵

جدول ۵- مدول الاستیک، سختی ویکرز، چقرمگی شکست به روش ترک مستقیم و استحکام خمشی چهار نقطه‌ای سرامیک های ZrB_2 با و بدون افزودنی‌های کمک تف‌جوشی [۳۴]

ترکیب	چگالی نسبی	اندازه دانه	مدول الاستیک	سختی	چقرمگی شکست	استحکام خمشی	مراجع
(vol%)	(%)	(μm)	(GPa)	(GPa)	(MPa·m$^{1/2}$)	(MPa)	
ZrB_2	87	10	346±4	8.7±0.4	2.4±0.2[a]	351±31	[۳۶ ،۳۵]
ZrB_2	90	—	—	16.1±1.1	1.9±0.4	325±35*b*	[۳۷]
ZrB_2	90.4	6.1	417	—	4.8±0.4	457±58	[۳۸]
ZrB_2	95.8	10	—	16.5±0.9	3.6±0.3	450±40*b*	[۳۹]
ZrB_2	97	8.1	479±8	16.7±0.6	2.8±0.1	452±27	[۴۰]
ZrB_2	97.2	5.4±2.8	498	—	—	491±22	[۴۱]
ZrB_2	98	9.1	454	14.5±2.6	—	444±30	[۲۹]
ZrB_2	>98	—	—	14.7±0.8	—	300±40	[۴۲]
ZrB_2	~99	20	491±34	—	—	326±46	[۴۳]
ZrB_2	99.8	~6	489	23 ±0.9	3.5±0.3[c]	565±53	[۲۸ ،۲۷]
ZrB_2+ 4 wt% C	99.4	19±13	524±17	14.3±0.7	2.9±0.2[a]	381±41	[۲۸]
ZrB_2+ 4 wt% B_4C	100	8	530	18	3.1	473	[۴۴]
ZrB_2+ 4 wt% Ni	98	5–15	496	14.4±0.8	3.4±0.4[a]	371±24	[۳۱]
ZrB_2+ 4.6 wt% AlN	~92	—	407±5	9.4±0.5	3.1±0.1[a]	580±80	[۴۵]
ZrB_2+ 5 wt% Si3N4	98	3	419±5	13.4±0.6	3.7±0.1[a]	600±90	[۴۶]
ZrB_2+ 3 YAG	+95	7.5	—	—	5.4±0.2[d]	629±31	[۴۷]
ZrB_2+ wt% B_4C +1 wt% C	100	4.1	507	19.6±0.4	3.5	575±29	[۴۸]
ZrB_2+ wt% B_4C +1 wt% C	100	2.5	509±11	19.7±0.6	3.0±0.1	547±35	[۴۰]

[a] Chevron notched beam.
[b] Three-point flexure.
[c] Indentation strength in bending.
[d] Single-edge notched beam

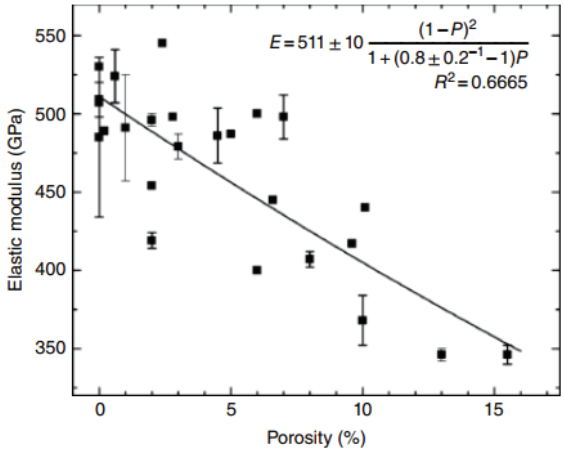
با این حال، دستیابی به یک چگالی کامل از ZrB_2، بسیار دشوار و پیش‌بینی می‌شود مدول الاستیک ۵۱۹ GPa در حالت رسیدن به چگالی تئوری به دست آید. زانگ[۱] و همکارانش [۲۵] مدول الاستیک ZrB_2 را ۵۲۰ GPa محاسبه کردند که مطابقت خوبی با داده‌های پیش‌بینی شده داشت. اما اوکاموتو[۲] و همکارانش مدول الاستیک پلی‌کریستالی

[۱] Zhang

[۲] Okamoto

ZrB_2 را با ساخت تک کریستال ۵۲۵ GPa محاسبه کردند [۲۶] و مدول با چگالی ٪۹۹,۸ ZrB_2 مقدار ۴۸۹ GPa اندازه گیری شد [۲۷]. با این حال، افزودن AlN، Si_3N_4، B_4C، و C، و همچنین سایر افزودنی‌ها طی فرآیند آسیاب پودر (به عنوان مثال، WC، ZrO_2)، بر مدول الاستیک تأثیر می‌گذارد.

برای سرامیک ZrB_2 با افزودنی‌های جزئی SiC، B_4C و/یا C مدول الاستیک ZrB_2 افزایش می‌یابد [۲۸، ۲۹]. و همچنین افزودن AlN و Si_3N_4 مدول الاستیک را کاهش می‌دهد [۳۰، ۳۱].



شکل ۵- مدول الاستیک در دمای اتاق به عنوان تابعی از تخلخل برای ZrB_2 با و بدون کمک تف‌جوشی خط نشان‌دهنده رابطه متناسب مدول الاستیک با تخلخل بر اساس رابطه نیلسون است. [۴۹]

اضافات عمدتاً از طریق برهمکنش با ناخالصی‌های روی سطح پودرهای مانند اکسیژن بر مدول الاستیک تأثیر می گذارد. افزودنی‌هایی مانند SiC، C و B_4C اکسیدهای سطح را حذف می‌کنند، که در نهایت مدول ZrB_2 را افزایش می‌دهد، در حالی که مواد افزودنی مانند AlN (308GPa) [۳۲] و Si_3N_4 (۳۱۰ گیگاپاسکال) تشکیل فازهای مرز دانه با مدول کم را ترویج می‌کند که مدول ZrB2 را کاهش می‌دهد [۳]. مدول الاستیک ZrB_2 با چگالی نسبی ٪۹۹,۴ و با افزودنی ۰/۵ wt% C به عنوان کمک تف‌جوشی به استحکامی نزدیک به ۵۲۴ GPa رسید [۲۸]. که با نتایج اوکاموتو مطابقت داشت. مقادیر مدول گزارش شده برای ZrB_2 کاملا وابسته به تخلخل ها و/یا ناخالصی‌های موجود است، اما مدول الاستیک تئوری تقریباً برابر ۵۲۵ GPa می‌باشد [۳۳].

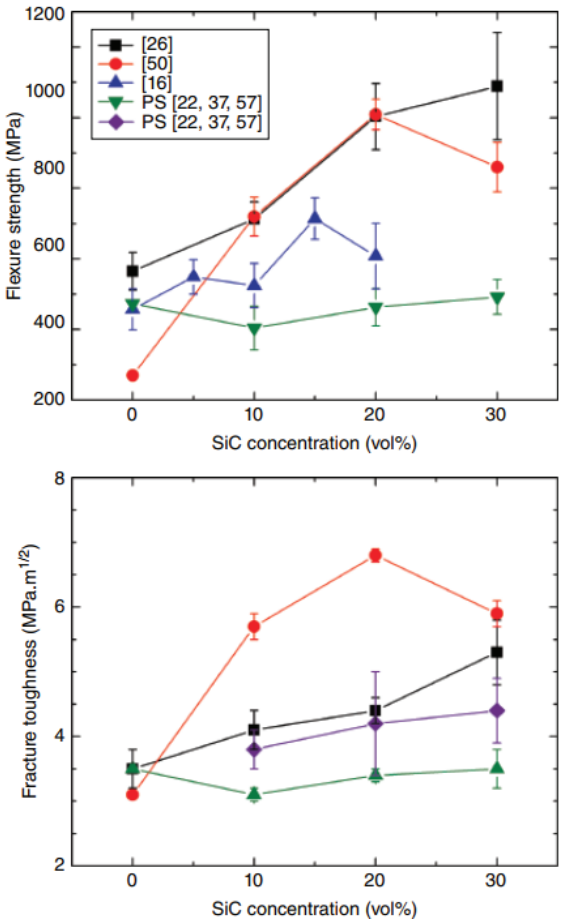
۳-۳-۱- اثر افزودنی SiC بر استحکام ZrB_2

اثر افزودنی SiC بر استحکام سرامیک‌های ZrB_2-SiC در شکل ۶ نشان داده شده است. به طور کلی، استحکام زمینه با افزودن SiC افزایش می‌یابد. چمبرلین[۱] و همکارانش، استحکام ZrB_2 را از ۵۶۰ به ۱۰۹۰ مگاپاسکال با افزودن ۳۰%vol SiC افزایش دادند [۲۶]. با این حال، استحکام کاملا به اندازه ذرات SiC وابسطه می‌باشد. چمبرلین توانست از طریق پراکندگی ذرات SiC در طول سنتز به استحکام بالایی دست یابد. هنگامی که خوشه‌های نفوذی درشت هستند، یا اندازه ذرات SiC بزرگ است، استحکام کاهش می‌یابد. لیو[۲] و همکارانش سرامیک‌های ZrB_2-SiC را با استفاده از پودر SiC در محدود نانومتری تولید کردند. آن‌ها استحکام‌های قابل مقایسه با نتایج چمبرلین را به دست آوردند، به جز در مقادیر ۳۰ درصد حجمی افزوده شده، که در آن SiC شروع به تشکیل خوشه‌های بزرگ کرد، که در نتیجه ماده‌ای با استحکام پایینتر از حد انتظار داشت. چقرمگی شکست سرامیک‌های ZrB_2-SiC به عنوان تابعی از افزودن SiC نیز در شکل ۶ نشان داده شده است. به طور کلی، چقرمگی شکست با افزودن SiC

[۱] Chamberlain

[۲] Liu

افزایش می‌یابد. چمبرلین چقرمگی شکست ZrB_2 خالص را ۳٫۵ MPa·m½ گزارش داد و برای ZrB_2-30vol% SiC به مقدار ۵٫۳ MPa·m½ افزایش یافت.



شکل ۶- استحکام خمشی در دمای اتاق و چقرمگی شکست به عنوان تابعی از غلظت SiC برای سرامیک های ZrB_2-SiC تولید شده با پرس گرم و پخت بدون فشار که توسط محققان مختلف اندازه‌گیری شده است [۳۴].

چقرمگی شکست برای ZrB_2–20 vol% SiC تا ۶/۸ MPa·m½ برای ZrB_2–30vol% SiC به ۵/۹ MPa·m½ کاهش یافت. افزودن SiC انحراف مسیر ترک شده و چقرمگی شکست ZrB_2 را افزایش می‌دهد. شکل ۷a یک نمونه از ZrB_2-SiC را نشان می‌دهد که پل زدن ترک و انحراف ترک را نشان می‌دهد. دانه‌های ZrB_2 معمولاً در اثر شکستگی و رشد ترک از بین می‌روند، در حالی که ترک‌ها در کامپوزیت ZrB_2-SiC منحرف می‌شوند. این رفتار مطابق با تنش‌های پسماند ناشی از عدم تطابق ضریب انبساط حرارتی بین SiC و ZrB_2 است. افزودنی‌های کمک تف‌جوش سرامیکی ترجیحی ممکن است منجر به تشکیل فازهای ثانویه مضر شوند. از این رو، بهینه‌سازی نوع و محتوای مواد افزودنی متخلخل سرامیکی برای توسعه دی‌بوریدهای متراکم فلز واسطه دارای خواص مطلوب بسیار مهم است.

همچنین محققین معتقدند که فاز SiC موجب افزایش تف جوشی و چگالی قطعه با استفاده از محدود کردن رشد دانه های دی‌بورید می‌شود. بنابراین، وجود SiC موجب ارتقای متراکم شوندگی نفوذی می‌شود. در شکل ۷ اثر حضور SiC را در مرزدانه‌های ZrB_2 را می‌توان مشاهده کرد که مانع از رشد دانه‌ها و هنچنین سدی در مقابل حرکت ترک می‌باشد. و همچنین در شکل ۸ شماتیکی از حضور و مکانیزم عملکرد ذرات SiC در بین قطعه چگال ZrB_2 و HfB_2 رسم شده است. همچنین دانشمندان فهمیدند که افزودن SiC موجب جذب ناخالصی در داخل ماده می‌شود و کاهش فازهای ناخالصی تابعی از درصد حجمی SiC می‌باشد. فازهای ناخالصی باقیمانده، با افزودن حداقل ۱۰ تا ۱۵٪ حجمی SiC ایجاد می شوند [۵۰].

۳-۴- تست دمابالای دی‌بوریدها

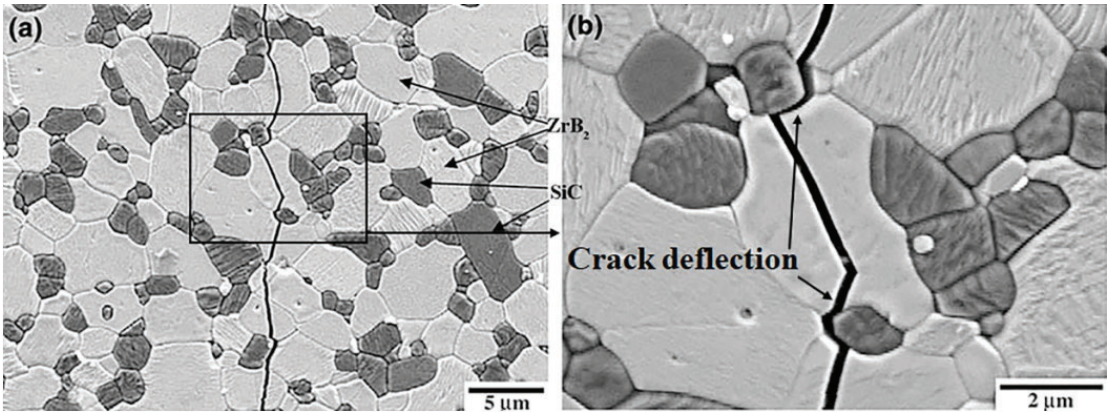
بخش قابل توجهی از تست‌های دما بالا در شناسایی ترکیباتی است که در محیط‌های دما بالا پایدار باشند. از بررسی‌های مربوط به خواص ترمودینامیکی UTHCهای منتخب برپایه

دیبورایدی پایداری آن‌ها به صورت زیر می‌باشد:

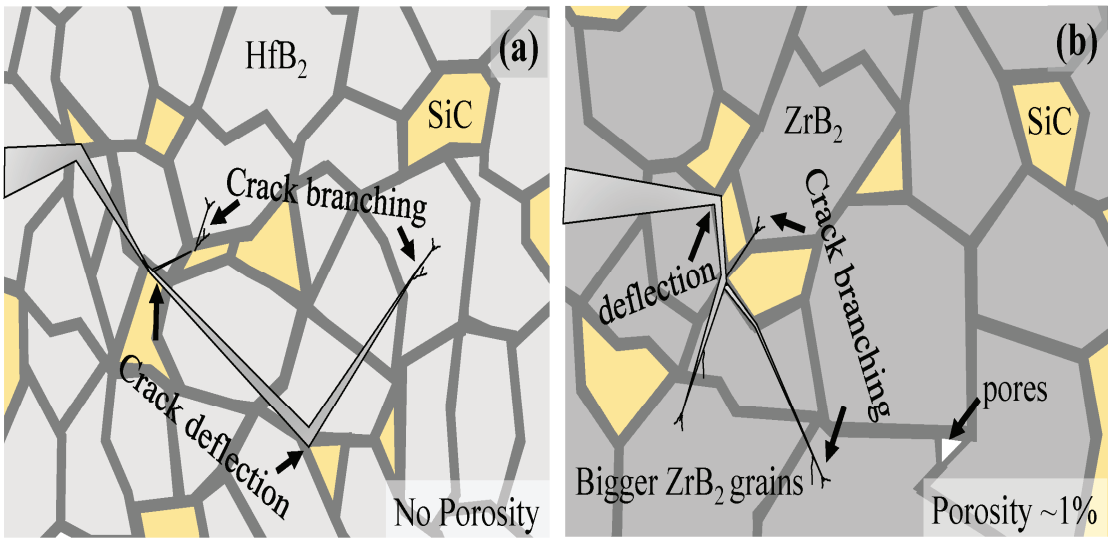
$HfB_2 > ZrB_2 > TiB_2 > TaB_2 > NbB_2$

مواد HfB_2 و ZrB_2 نسبت به سایر مواد دی‌بورید در برابر اکسیداسیون مقاوم‌تر هستند. بنابراین در ادامه ZrB_2 و HfB_2 برای تست‌های اکسیداسیون و کاربردهای دمای بالا انتخاب شدند. مقایسه نرخ اکسیداسیون HfB_2 و ZrB_2 با سایر سرامیک های دمای بالا در شکل ۹ نشان داده شده است.

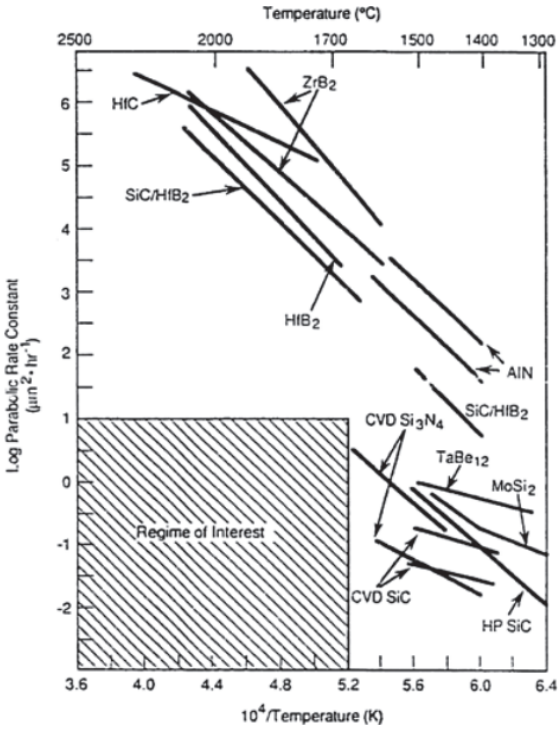
در شکل ۹ می بینیم که HfB_2 دارای نرخ اکسیداسیون کم تری نسبت به ZrB_2 است و کامپوزیت HfB_2/SiC مقاومت اکسیداسیون بهتری در مقایسه با HfB_2 خالص دارد. همچنین نشان می‌دهد که HfB_2 و HfB_2/SiC نسبت به HfC خالص نرخ اکسیداسیون کم‌تری دارند. همچنین می‌توان مشاهده کرد که ترکیبات غنی از فلز HfB_2 یا ZrB_2 (یعنی $HfB_{1.9}$) نسبت به ترکیبات غنی از بور ($HfB_{2.1}$) همان دی‌بورید، در برابر اکسیداسیون مقاوم‌تر بوده و پایداری حرارتی بالاتری دارند.



شکل ۷- مقطع حرارتی اچ شده از ZrB_2-30 vol% SiC. تصویر مسیر ترک را از یک تورفتگی ویکرز با فلش‌هایی نشان می‌دهد که عمدتاً شکستگی دانه‌ای دانه‌های ZrB_2 و انحراف ترک را در نزدیکی رابط‌های ZrB_2–SiC نشان می‌دهد. بازتولید شده از [۵۱].

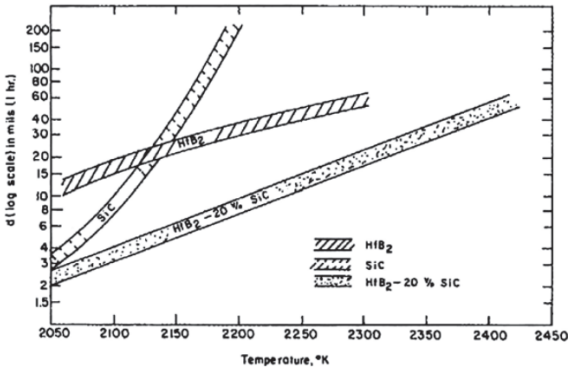


شکل ۸- شماتیکی از حضور SiC را در مرزدانه های ZrB_2 و HfB_2 [۵۱]



شکل ۹- مقایسه نرخ اکسیداسیون برخی مواد سرامیکی فوق دمابالا [۳۴]

آزمایش‌های اکسیداسیون در دمای ۱۸۰۰، ۱۹۵۰ و ۲۱۰۰ درجه سانتی‌گراد بر روی نمونه‌های HfB_2 با ۱۰ v% SiC و نمونه‌های ZrB_2 با ۵، ۱۰، ۱۵، ۳۵ و ۵۰ v% SiC انجام شد. نمونه‌ها در محیط آرگون تا دمای آزمایش مربوطه حرارت داده شدند سپس در آن لحظه هوا برای آزمایش ۶۰-۳۰ دقیقه وارد کوره شد و بعد از انجام تست، آرگون برای خنک شدن مجدد وارد شد. مشاهده شد که افزودنی ۵ v% SiC بهبود کمی در مقاومت اکسیداسیون ایجاد می‌کند در حالی که نمونه‌های حاوی ۵۰ v% SiC بعد از یک ساعت در دمای ۱۸۰۰ و ۱۹۵۰ درجه سانتی‌گراد مقاوم‌تر بودند اما پس از یک ساعت در دمای ۲۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به طور کامل اکسید شدند. نتایج با درصدهای مختلف از SiC نشان داد که ۳۵ v% SiC در هر دو ماده ZrB_2 و HfB_2 بهترین محافظت را تا دماهای ۲۱۰۰ درجه سانتی‌گراد در طول آزمایش نشان می دهد، اما حفاظت از اکسیداسیون منطقی را می‌توان با مقادیر ۱۵v% SiC برای ZrB_2 و ۱۰ v% SiC برای HfB_2 دست آورد. مقایسه ضخامت اکسیداسیون به عنوان تابعی از دما برای HfB_2 خالص، SiC و ۲۰ v% SiC –HfB_2 در شکل ۱۰ آورده شده است. این شکل به وضوح نشان می‌دهد که در دماهای ۲۱۰۰ K~ < ضخامت اکسید در HfB_2 خالص نازک‌تر از SiC است، و در SiC ضخامت لایه اکسیداسیون در دمای بالای ۲۰۵۰ K به سرعت در حال افزایش است. همچنین شکل ۱۰ نشان می‌دهد که در دماهای ۲۰۵۰ K~< مواد HfB_2- 20% SiC نازک‌ترین لایه‌های اکسیدی را دارد.



شکل ۱۰- مقایسه ضخامت لایه اکسیدی یک ساعت تست اکسیداسیون برای HfB_2 خالص، SiC و HfB_2-20 v% SiC [۳۴]

۳-۵- خواص و تنش‌های حرارتی دی‌بورایدی‌ها

در بحث تنش‌های حرارتی هدایت حرارتی و انبساط حرارتی نقش بسیار مهمی را بازی می‌کنند که مقادیر معمولی برای ضریب انبساط حرارتی (CTE) و هدایت حرارتی برخی از مواد UHTC از جمله HfB_2، ZrB_2 و این دی‌بوریدها با SiC در جدول ۶ آورده شده است.

جدول ۶- انبساط و هدایت حرارتی برخی از UHTCها

مواد	انبساط حرارتی	محدوده دمایی	هدایت حرارتی	دما	مراجع
	10^6/K	◦C	W/m*K	◦C	
HfB_2	6.3	20-1027	105	20	[۵۲]
	6.8	1027-2027	75	400	[۵۲ ،۶]
	7.6	20-2205	70	800	[۵۲ ،۶]
HfB_2-20v%SiC	-	-	79	100	[۵۳]
	-	-	74	500	[۵۳]
	-	-	62	1000	[۵۳]
HfC	6.6	2.-1500	20	20	[۵۲]
	-	-	23	400	[۵۲]
	-	-	30	800	[۵۲]
HfN	~6.5	20-1000	18	20	[۵۲]
	-	-	20	400	[۵۲]
	-	-	22	800	[۵۲]
ZrB_2	5.9	20-1027	-	-	[۶]
	6.5	1027-2027	-	-	[۶]
	8.3	20-2205	-98.7	-	[۶]
ZrB_2-20v%SiC	5-7.8	400-1600	84.5	100	[۵۳]
	-	-	78	500	[۵۳]
	-	-	-	1000	[۵۳]
ZrC	6.7	20-1500	-	-	[۵۴]
TiB_2	4.6	20-1027	-	-	[۶]
	5.2	1027-2027	-	-	[۶]
	8.6	20-2205	-	-	[۶]
TiC	7.7	20-1500	-	-	[۵۴]
TaB_2	8.2	20-1027	16	20	[۶]
	8.4	1027-2027	16.1	1027	[۶]
	8.4	20-1650	36.2	2027	[۶]
TaC	6.3	20-1500	-	-	[۵۴]
SiC	1.1	20	114	20	[۵۵]
	5	1000	35.7	1000	[۵۵]
	5.5	1500	26.3	1500	[۵۵]

همانطور که قبلاً اشاره شد، رسانایی حرارتی بوریدها معمولاً در مقایسه با بسیاری از سرامیک‌های دیگر بالا است و نتیجه

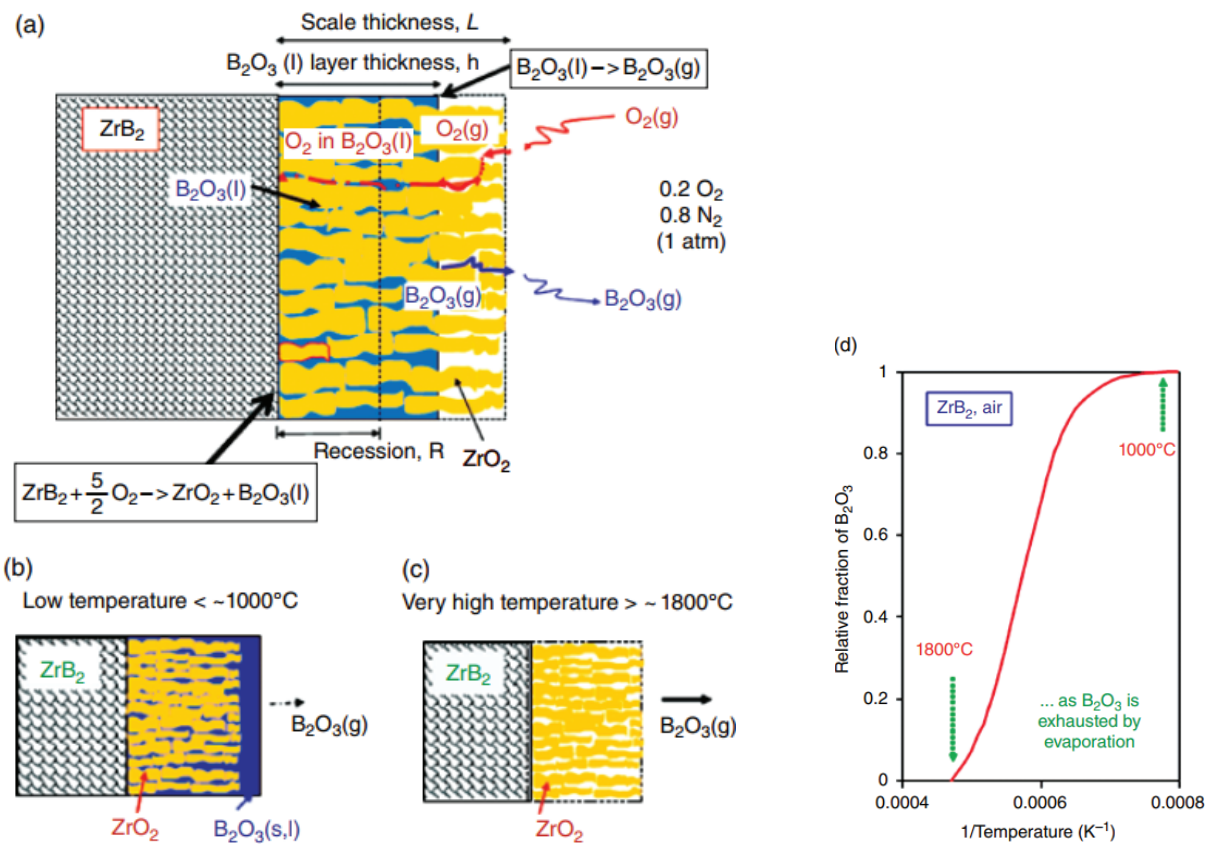
هم شبکه و هم مشارکت الکترونیکی در انتقال فونون است. معمولا موادی در برابر تنش‌های و شوک‌های حرارتی مقاوم هستند که هدایت حرارتی بالا و ضریب انبساط حرارتی پایینی داشته باشند تا گرادیان حرارتی به وجود آمده در قطعه چه در حین سرد شدن و گرم شدن سریع کم باشد واز ترک برداشتن قطعه جلوگیری شود.

همچون هر ماده سرامیک دیگر، UHTCها نیز ذاتاً در برابر تنش‌های کششی ایجاد شده توسط گرادیان‌های دمایی در ماده یا به عبارت دیگر شوک حرارتی، حساس هستند. برای ارزیابی بیش‌تر مقاومت به تنش حرارتی در میان تغییرات ترکیبی و ریزساختاری مواد دی بورید، محققان مجموعه‌ای از آزمایش‌های تنش حرارتی را انجام دادند [۲]. آزمایش‌ها با قرار دادن یک نمونه آزمایشی استوانه‌ای با ابعاد ۴۰–۵۰ mm OD × 25 mm ID در اطراف یک میله حرارتی تحت محیط خلاء انجام شد. توسط میله حرارتی، استوانه UHTC از داخل به بیرون گرم شد و یک گرادیان حرارتی در سراسر دیواره سیلندر ایجاد شد. مقدار تنش‌های حرارتی ایجاد شده متناسب با توان ورودی به میله گرمایشی بود. به طور معمول تا زمانی که به تنش بحرانی برسد و قطعه شکسته شود، توان اعمالی با یک نرخ ثابت افزایش یافت. این روش آزمایش مستلزم آن بود که مواد مورد ارزیابی رفتار الاستیک خطی تا نقطه شکست نشان دهند، یعنی مواد نباید تغییر شکل غیرخطی یا پلاستیکی را نشان دهد. در این آزمایش‌های اولیه مشاهده شد که مواد UHTC شکسته نشدند. فرض بر این بود که یا رسانایی این مواد خیلی بالاست، به طوری که گرادیان حرارتی کافی برای ایجاد شکست ایجاد نمی‌شود، یا اینکه مواد قادر به تحمل کرنش غیرخطی کافی برای عدم شکست هستند. در مواد UHTC، محققان تصمیم گرفتند تمام نمونه‌های آزمایشی بعدی را شکاف کوچک ایجاد کنند. شکاف‌ها به عمق ۶ میلی‌متر × عرض ۱/۶ میلی‌متر و موازی با محور استوانه بودند که از سطح بیرونی در تمام طول نمونه به سمت داخل امتداد داشت. نقطه ضعف اصلی آزمایش حاضر استفاده از نمونه‌های برش دار نبود بلکه داده‌های تجربی و تحلیلی کافی در مورد ضریب شکل مورد نیاز برای مقایسه نتایج تجربی با خواص پیش‌بینی‌شده و همچنین عدم توانایی مقایسه این نتایج با نتایج ارزیابی‌های قبلی بود. نتایج نشان داد به موادی که SiC و کربن اضافه شدند مقاومت تنش حرارتی در حالت پایدار تا حدودی بالاتر از سایر ترکیبات است. با این وجود، تمام ترکیبات دی‌بوریدی آزمایش شده سطح مقاومت تنش حرارتی به طور قابل توجهی بالاتری را نسبت به هر سرامیک دیگری که آزمایش کرده بودند نشان داد.

۳–۶– مدل اکسیداسیون UHTCهای دی‌بورایدی

تلاش اولیه مدلسازی بر روی دی‌بوریدهای خالص Zr و Hf توسط فارساسارثی[۱] و همکارانش بر اساس نتایج تجربی از مشاهدات ریزساختار انجام شد که در شکل ۱۱ نشان داده شده است [۵۶]. در مدل فرض شد که از دو ناحیه ساخته شده است، یک لایه شیشه‌ای خارجی از بوریا مایع (B_2O_3) و یک ناحیه داخلی متشکل از دو فاز، یک اکسید جامد، اما متخلخل از زیرکونیا (یا هافنیا) با منافذ پر از بوریا. این مدل بر اساس مشاهدات تجربی اکسیژن از طریق فضای خالی با بار مثبت با جریان مناسب (خنثی‌کننده) به داخل قطعه نفوذ می‌کند.

[۱] Parthasarathy



شکل ۱۱- الف) شماتیکی از مدل اکسیداسیون ZrB_2. خروج بوریا با انتشار از طریق کانال‌های متخلخل در جریان دمایی متوسط. ب) در دماهای پایین‌تر، یک بوریا مایع خارجی تشکیل می‌شود و پایدار است. ج) در دماهای بسیار بالا، بوریا با همان سرعتی که می‌تواند تشکیل شود تبخیر شده که منجر به اکسیداسیون سریع می‌شود. د) تشکیل B_2O_3 در طی اکسیداسیون در دماهای مختلف برای ZrB_2 [۵۷، ۶۰].

اکسیژن می‌تواند از طریق مسیرهای متخلخل به زیرلایه نفوذ کرده و آن را اکسید کند. اگر منافذ پر شوند، نفوذ اکسیژن از طریق مایع بوریا (B_2O_3) خواهد بود، که در دماهای پایین اتفاق می‌افتد. نسبت مولی بوریا به اکسید تشکیل شده از اکسیداسیون متناسب با استوکیومتری دی‌بورید زمینه می باشد. از آن جایی که اکسید جامد بیش‌ترین حجم ناحیه داخلی را در بر می‌گیرد، بوریا اضافی به صورت یک لایه شیشه‌ای خارج می‌شود (شکل ۱۱b). بوریا در سراسر یک لایه سطحی که عرض آن توسط شرایط جریان اعمالی تعیین می‌شود، تبخیر و از سطح خارج می‌شود. در دماهای بالا، تبخیر بوریا به اندازه‌ای سریع است که هیچ لایه خارجی تشکیل نمی‌شود. در واقع، مقداری بوریا از داخل منافذ اکسید تبخیر می‌شود و یک مسیر اکسیدی نیمه متخلخل را پشت سر می‌گذارد. بنابراین، در دمای بالا، اکسیژن تا حدی از طریق این منافذ و از طریق نفوذ در بوریا مایع در عمق نفوذ می‌کند، همانطور که در شکل ۱۱a نشان داده شده است. در دماهای بسیار بالا،

بوریا اساساً با تبخیر از سطح جدا می‌شود (شکل ۱۱c). در شکل ۱۱d نشان داده شده است بوریا تا دمای ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد تحمل خوبی داشته اما با افزایش دما شروع به بخار شدن و خارج شدن از سیستم می‌کند تا دمای ۱۸۰۰ درجه سانتی‌گراد که از سطح در یک ضخامت مشخصی خارج می شود.

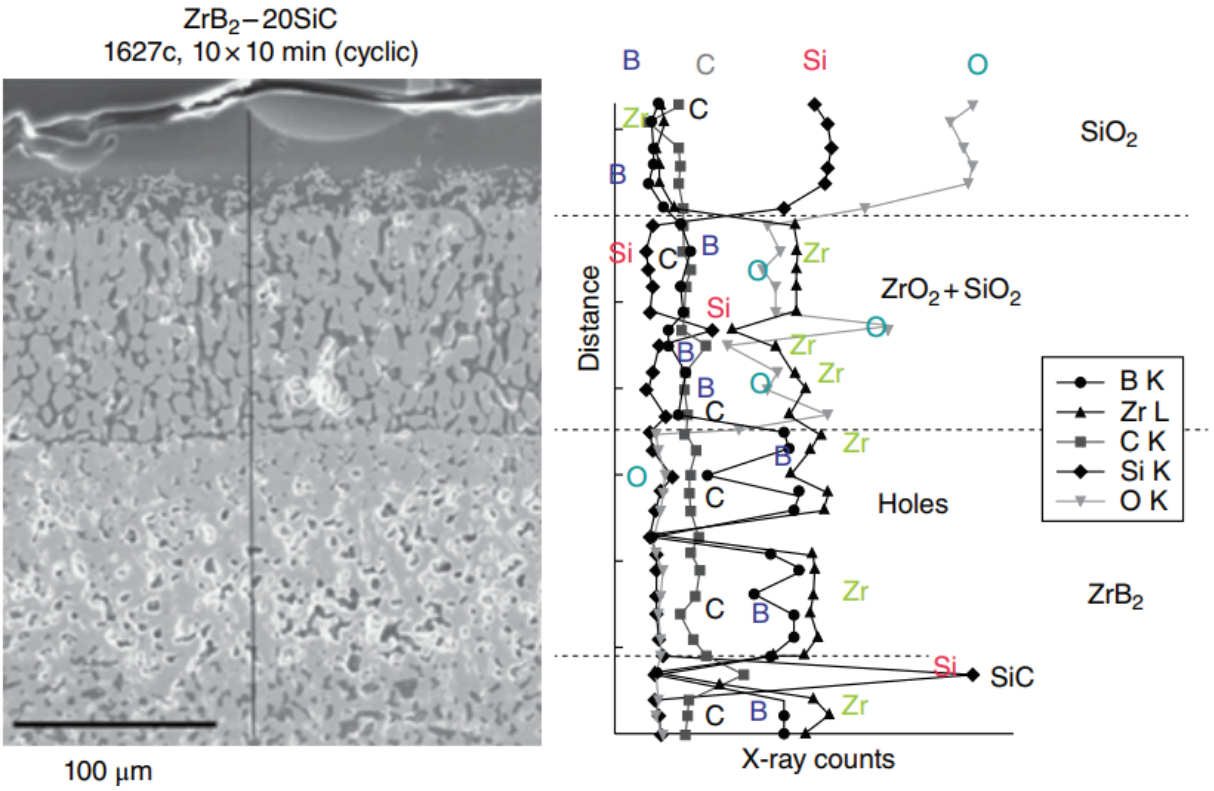
همچنین مدل اکسیداسیون دی‌بورید شامل ترکیبات حاوی SiC نیز گسترش یافت [۵۷]. در این کار، یک بار دیگر، مدلسازی با آگاهی مورفولوژی و شیمی محصول طی فرآیند اکسیداسیون در شکل ۱۱ رسم شد. اوپیلا و همکارانش در مورد یک منطقه خالی از SiC در زیر سطح مشترک زیرلایه/اکسید، در طی اکسیداسیون ZrB_2-SiC روند اکسیداسیون را بررسی کردند [۳۴]. این پدیده با استفاده از مدلسازی ترمودینامیکی توسط فارنهولتز [۵۸] تایید و منطقی شد. همانطور که در شکل ۱۲ نشان داده شده است، نتیجه گیری کلیدی فارنهولتز این بود که منطقه تخلیه داخلی به دلیل اکسیداسیون فعال داخلی SiC به SiO تبدیل می‌شود. گسترش این امر مستلزم مکانیزم انتقال است که قادر به انتقال اکسیژن با سرعت کافی برای ایجاد اکسیداسیون SiC سریع‌تر از نرخ اکسیداسیون ZrB_2 است. که این موضوع در تحقیقات فارساسارثی و همکارانش اشاره شد. در شکل ۱۲ اکسیداسیون در دمای بالای ۱۶۷۰ درجه سانتی‌گراد صورت گرفته که در این دما بوریا تحمل حرارت را نداشته و از سطح جدا می‌شود و طی یک فرآیند اکسیداسیون SiC به SiO_2 شیشه‌ای در لایه بیرونی تشکیل می‌شود که این لایه شیشه ای سدی در مقابل نفوذ اکسیژن است و در لایه پایین‌تر می توان ZrO_2 را مشاهده کرد که از نفوذ اکسیژن حاصل شده و ZrB_2 را به ZrO_2 تبدیل کرده است. اما در لایه سوم به علت مهاجرت SiC به سطح اثری از آن وجود ندارد و می‌توان حفره ها و فاز ZrB_2 را مشاهده کرد.

۴- سنتز پودرهای دی‌بورایدی و انواع روش های تف‌جوشی آن‌ها

از انواع روش‌های سنتز دیبورایدها می‌توان به روش‌های شیمیایی مانند فرآیندهای احیا، فرآیندهای واکنشی، سل- ژل، و سنتز مکانیکی شیمیایی، اشاره کرد [۶۰-۶۲]. با این حال، عوامل محدودکننده برای سنتز پودرهای دی‌بورید، هزینه نسبتاً بالا و ظرفیت تولید پایین است. بسته به تکنیک سنتز، چندین گرم تا کیلوگرم پودر را می‌توان از چند دقیقه تا چندین ساعت تولید کرد. همچنین گزارش شده است که پودرهای ZrB_2 که از طریق مسیر واکنش در آزمایشگاه‌ها سنتز می‌شوند، در مقایسه با پودرهای تجاری موجود (~0.9 wt.%, H.C. Starck Grade B) دارای محتوای بیش تری از ناخالصی اکسیژن (~۲/۴ wt.%) هستند [۶۳]. فرآیندهای احیا، یکی از روش‌های متداول است، که معمولاً از عوامل احیاکننده مانند بور، کربن، کاربید بور، سیلیکون، آلومینیوم، منیزیم یا ترکیبی از آن‌ها برای سنتز دی‌بوریدها استفاده می‌شود. تولید در مقیاس بزرگ پودرهای میکرونی معمولاً از طریق فرآیندهای واکنشی دمای بالا در کوره‌های الکتریکی انجام می‌شود. با این وجود، ناخالصی‌هایی مانند فلزات، کربن باقی‌مانده و اکسیدها در پودرهای سنتز شده اجتناب‌ناپذیر است [۱۳]. واکنش‌های زیر روش‌های واکنش کاهشی مختلف را نشان می‌دهند.

الف) واکنش‌های کاهشی کربوترمال: (M فلز واسطه است)

$$MO_2 + B_2O_3 + 5C \rightarrow MB_2 + 5CO \quad (۱)$$



شکل ۱۲- ریزساختار و EDS از محصول اکسیداسیون یک نمونه ZrB_2 حاوی ۲۰ درصد حجمی SiC که فازهای موجود همراه با مورفولوژی و یک منطقه تخلیه شده فاقد SiC را در زمینه ZrB_2 پس از قرار گرفتن در هوا در دمای ۱۶۲۷ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰۰ دقیقه نشان می‌دهد [۵۹].

ب) واکنش کاهشی کاربید بور:

$$2MO_2 + B_4C + 3C \rightarrow 2MB_2 + 4CO \quad (۲)$$

$$3MO_2 + B_4C + B_2O_3 + 8C \rightarrow 3MB_2 + 9CO \quad (۳)$$

$$MC + MO_2 + B_4C \rightarrow 2MB_2 + 2CO \quad (۴)$$

پ) واکنش کاهشی آلومینوترمیک، سیلیکوترمیک و منیزیوترمیک:

$$MO_2 + B_2O_3 + Al\ (Si, Mg) \rightarrow MB_2 + Al_2O_3\ (SiO_2, MgO) \quad (5)$$

ت) واکنش کاهشی بروترمیک:

$$MO_2 + 4B \rightarrow MB_2 + B_2O_2 \quad (۶)$$

واکنش‌های فوق گرماگیر هستند و در دماهای بیش از ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد صورت می‌گیرند. به طور خاص، واکنش‌های احیای کربوترمیک در دماهای بین ۲۰۰۰-۱۵۰۰ درجه سانتی گراد انجام می‌شود. به طور کلی، این واکنش‌ها شامل آزاد کردن مقدار زیادی گاز است و بایستی از محفظه واکنش خارج شود تا واکنش به سمت تکمیل شدن پیش رود. ناخالصی‌های مختلفی مانند اکسید، کاربید و کربن نیز در پودرهای بورید سنتز شده وجود دارد. در میان روش‌های مختلف سنتز پودرهای دی‌بوریدی، فرآیند واکنشی ساده‌ترین روش است که شامل واکنش مستقیم است. و منجر به تولید پودرهای دی‌بوریدی با کیفیت نسبتاً بالا می‌شود [۶۴، ۶۵]. واکنش‌ها باید در اتمسفرهای خنثی یا احیا کننده انجام شوند تا تشکیل ناخالصی‌های اکسیدی به حداقل برسد. واکنش زیر در تمام

دماها قابل اجرا و شدیدا گرمازا است.

$$M + 2B \rightarrow MB_2 \quad (۷)$$

فرآیند سنتز در دمای بالا[۱] (SHS) در سنتز TiB_2، ZrB_2 و HfB_2 استفاده می شود. در نرخ گرمایش و سرمایش بالاتر مرتبط با SHS منجر به ایجاد نقص در دی بوریدها می‌شود، که به نوبه خود با پخت‌پذیری بهبود می‌یابد، که اغلب برای پودرهای تولید شده از روش SHS مشاهده می‌شود. مهم‌تر از آن، پودرهایی در اندازه نانو را می‌توان از طریق فرآیند SHS تولید کرد که شامل مقادیر مختلفی از NaCl است. با افزایش مقدار NaCl (رقیق‌کننده‌ها)، اندازه ذرات تا اندازه ۲۶ نانومتر برای ۲۰ درصد وزنی NaCl کاهش می‌یابد. روش SHS همچنین برای توسعه کامپوزیت‌های مبتنی بر دی‌بورید مفید است. پودرهای دی‌بورید نانو کریستالی (در اندازه ۲۰-۱۰ نانومتر) نیز با واکنش کلریدهای بی آب با بوروهیدرید سدیم ($NaBH_4$) در دمای بالای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت فشار سنتز می‌شوند [۶۶، ۶۷].

$$MCl_4 + 2NaBH_4 \rightarrow MB_2 + 2NaCl + 2HCl + 3H_2 \quad (7)$$

سرامیک‌های دی‌بوریدی به دلیل ماهیت پیوند کووالانسی قوی، نقاط ذوب بسیار بالا، ضریب خود انتشاری پایین، وجود لایه سطحی اکسید روی سطوح ذرات پودر و سایر ناخالصی‌ها به سختی تف‌جوش می‌شوند [۶۸]. در نتیجه، دماهای تف جوشی بسیار بالا (اغلب ≥۲۰۰۰ درجه سانتی‌گراد) معمولاً برای به دست آوردن سرامیک‌های دی‌بورید نسبتاً متراکم (مثلاً >۹۵٪ از چگالی نظری؛ ρ_{th}) ضروری است، به ویژه با استفاده از مسیر پخت معمولی بدون فشار. بر این اساس، افزودنی‌های کمک تف‌جوش و تکنیک‌های مختلف تف جوشی برای متراکم کردن بوریدها، اغلب در دماهای پخت نسبتاً پایین‌تر استفاده می‌شوند [۶۹، ۷۰]. با این حال، باید مراقب بود که افزودنی‌های کمک تف‌جوشی تأثیر نامطلوبی بر خواص دی‌بوریدها نداشته باشند. از روش‌های متداول می توان به تف‌جوشی بدون فشار و پرس گرم اشاره کرد و همچنین تکنیک‌های تف‌جوشی پیشرفته‌تر (مانند تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای، تف‌جوشی لیزری، راکتیو تف‌جوشی و پخت مایکروویو) معمولا مورد استفاده قرار می‌گیرد. لازم به توضیح است تمام تکنیک‌های پخت مزایا و معایب خاص خود را دارند که بایستی اندازه دانه، خواص مکانیکی، چگالی، درصد تخلخل و سایر پارامترهای تاثیرگذار را در نظر گرفت.

۵- نتیجه‌گیری

نیاز به موادی با قابلیت تحمل دمای بالا که بتواند استحکام مکانیکی خود را حفظ کنند و با اکسیداسیون محدود در دمای بیش از ۳۰۰۰ درجه سانتی‌گراد کار کند، باعث توسعه انواع سرامیک‌ها و کامپوزیت‌های سرامیکی شده است. این مواد نسوز به سرامیک‌های با تحمل دمای فوق‌العاده بالا (UHTC) معروف هستند. در مقایسه با سایر ترکیبات UHTCها مانند کاربیدها و نیتریدها، ترکیبات دی‌بورایدی بین فلزی بالاترین درجه مقاومت در برابر اکسیداسیون را دارند. دی‌بوریدها خواص مکانیکی و فیزیکی عالی مانند تحمل دما بالا، سختی بالا، مدول الاستیک بالا، استحکام شکست خوب، هدایت حرارتی خوب، هدایت الکتریکی خوب و مقاومت در برابر اکسیداسیون قابل توجه را در مقایسه با سایر ترکیبات فوق دما بالا از خود نشان می‌دهند. به منظور دست یافتن به

[۱] Self-propagating high-temperature synthesis

خواص عالی در ساخت مواد فوق دما بالا اندازه دانه، چگالی و ترکیباتی که جهت کمک تف‌جوش و افزایش استحکام به عنوان کامپوزیت اضافه می‌شوند بایستی در نظر گرفت. با این حال، کاربردهای عملی دی‌بوریدها در حال حاضر عمدتاً به دلیل تف‌جوشی ضعیف و چقرمگی شکست متوسط آن‌ها محدود است که در این راستا، تکنیک‌های پخت پیشرفته، با یا بدون استفاده از افزودنی‌های کمک تف‌جوش، با موفقیت برای به دست آوردن دی‌بوریدهای متراکم با ترکیبی از خواص مطلوب، به‌کار گرفته شده‌اند. با این وجود، استفاده از تکنیک‌های تف‌جوشی پیشرفته، مانند پرس گرم، تف‌جوشی فلاش و تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای، هزینه‌های مربوط به تولید را افزایش می‌دهد و شکل/ اندازه اجزا را محدود می‌کند. تقویت‌کننده‌هایی مانند SiC، B_4C و کربن برای بهبود خواص شکست دی‌بوریدها بررسی شده‌اند و نتایج خوبی در جهت افزایش استحکام و مقاومت به اکسیداسیون به دست آمده است.

همچنین در مقایسه با کاربیدها و نیتریدها، دی‌بوریدها دارای رسانایی حرارتی بالایی هستند که به آن‌ها مقاومت در برابر شوک حرارتی خوبی می‌دهد. مطالعات بیش‌تر هم براساس تئوری‌های علمی و همچنین تست‌های آزمایشگاهی نشان داده است که HfB_2 و ZrB_2 به عنوان مناسب‌ترین کاندیدها برای استفاده در کاربردهای دمای بالا انتخاب شدند. همه UHTCها پیوند بسیار قوی با درصد بالایی کوالانسی دارند که به آن‌ها پایداری ساختاری در دمای بالا را می‌دهد. همچنین ساخت و تف‌جوشی آن‌ها را بسیار دشوار می‌کند. در فرآیند پرس گرم UHTCهای خالص و بدون کمک تف‌جوش منجر به تولید موادی متخلخل با خواص مکانیکی ضعیف می شود. اما افزودن مواد کمک تف‌جوشی به متراکم شدن مواد با استحکام بیش از ۵۰۰ مگاپاسکال کمک می‌کند. برای مثال افزودن SiC به پودرهای ZrB_2 علاوه بر افزایش مقاومت اکسیداسیون کامپوزیت، منجر به افزایش چگالی و استحکام مکانیکی قطعه می‌شود. باتوجه به اینکه تف‌جوشی این مواد فوق دمابالا مشکل است و رسیدن به استحکام تئوری بسایر دشوار و نیاز به تجهیزات پیشرفته در جهت رسیدن به چگالی بالا است اطلاعات کمی در خصوص این مواد وجود دارد و پتانسیل بالایی در جهت نمونه‌سازی و تست‌های آزمایشگاهی برای رسیدن به خواص ویژه از این مواد در آینده وجود دارد.

مراجع

[1] Blum, Y. D., S. Young, and D. Hui, Chemical Reactivity: In Search of Better Processing of HfB_2/SiC UHTC Composites'. Ceramic transactions, 2012. 177: p. 103-114.

[2] Clougherty, E. V., D. Kalish, and E. T. Peters, Research and development of refractory oxidation resistant diborides. 1968, MANLABS INC CAMBRIDGE MA.

[3] Cutler, R., Engineering properties of borides. Ceramics and glasses, engineered materials handbook, 1991. 4: p. 787-803.

[4] Johnson, S., et al. Recent developments in ultra high temperature ceramics at NASA ames. in 16th AIAA/DLR/DGLR International Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference. 2009.

[5] Al-Jothery, H., et al. A review of ultra-high temperature materials for thermal protection system. in IOP Conference Series :Materials Science and Engineering. 2020. IOP Publishing.

[6] Gasch, M. J., D. T. Ellerby, and S. M. Johnson, Ultra high temperature ceramic composites, in Handbook of ceramic composites. 2005, Springer. p. 197-224.

[7] Paul, A., et al., UHTC composites for hypersonic applications. 2012.

[8] Golla, B. R., et al., Review on ultra-high temperature boride ceramics. Progress in Materials Science, 2020. 111: p. 100651.

[9] Raju, G. and B. Basu. Development of high temperature TiB_2-based ceramics. in Key Engineering Materials. 2009. Trans Tech Publ.

[10] Sciti, D., et al., Processing, mechanical properties and oxidation behavior of TaC and HfC composites containing 15 vol% $TaSi_2$ or $MoSi_2$. Journal of Materials Research, 2009. 24(6): p. 2056-2065.

[11] Courtright, E., et al., Ultrahigh temperature assessment study: ceramic matrix composites. 1992, BATTELLE PACIFIC NORTHWEST LABS RICHLAND WA.

[12] Mroz, C., Annual minerals review. Zirconium diboride. American Ceramic Society Bulletin, 1995. 74(6): p. 164-165.

[13] Riedel, R ,.Handbook of ceramic hard materials. 2000.

[14] Basu, B., G. Raju, and A. Suri, Processing and properties of monolithic TiB_2 based materials. International materials reviews, 2006. 51(6): p. 352-374.

[15] McClane, D.L., Thermal properties of zirconium diboride–transition metal boride solid solutions. 2014: Missouri University of Science and Technology.

[16] Zhang, X., et al., Improving the wettability of Ag/ZrB_2 system by Ti, Zr and Hf addition: An insight from first-principle calculations. Applied Surface Science, 2020. 517: p. 146201.

[17] Spear, K. E., Chemical bonding in AlB_2-type borides. Journal of the Less Common Metals, 1976. 47: p. 195-201.

[18] Cacciamani, G., P. Riani, and F. Valenza, Equilibrium between MB2 (M= Ti, Zr, Hf) UHTC and Ni: a thermodynamic database for the B–Hf–Ni–Ti–Zr system. Calphad, 2011. 35(4): p. 601-619.

[19] Tandon, R., et al., Ultra high temperature ceramics for hypersonic vehicle applications. 2006, Sandia National Laboratories (SNL), Albuquerque, NM, and Livermore, CA.

[20] Gigolotti, J. C. J., et al., Microstructural characterization of as-cast hf-b alloys. Materials Research, 2012. 15(2): p. 185-190.

[21] Chad, V. M., et al., Evaluation of the invariant reactions in the Ta-rich region of the Ta-B system. Journal of phase equilibria and diffusion, 2006. 27(5): p. 452-455.

[22] Pankratz, L., J. Stuve, and N. Gokcen, Thermodynamic data for mineral technology. 1984.

[23] Samsonov, G. V. and I. M. Vinitskiĭ, Handbook of refractory compounds. 1980: Springer.

[24] Wiley, D., W. Manning, and O. Hunter Jr, Elastic properties of polycrystalline TiB_2, ZrB_2 and HfB_2 from room temperature to 1300 K. Journal of the Less Common Metals, 1969. 18(2): p. 149-157.

[25] Zhang, X., et al., Electronic structure, elasticity and hardness of diborides of zirconium and hafnium: First principles calculations. Computational materials science, 2008. 44(2): p. 411-421.

[26] Okamoto, N. L., et al., Anisotropic elastic constants and thermal expansivities in monocrystal CrB_2, TiB_2, and ZrB_2. Acta Materialia, 2010. 58 (1):p. 76-84.

[27] Chamberlain, A. L., et al., High-strength zirconium diboride-based ceramics. Journal of the American Ceramic Society, 2004. 87(6): p. 1170-1172.

[28] Neuman, E. W., G. E. Hilmas, and W. G. Fahrenholtz, Strength of zirconium diboride to 2300 C. Journal of the American Ceramic Society, 2013. 96(1): p. 47-50.

[29] Fahrenholtz, W. G., et al., Pressureless sintering of zirconium diboride: particle size and additive effects. Journal of the American Ceramic Society, 2008. 91(5): p. 1398-1404.

[30] Monteverde, F., S. Guicciardi, and A. Bellosi, Advances in microstructure and mechanical properties of zirconium diboride based ceramics. Materials Science and Engineering: A, 2003. 346(1-2): p. 310-319.

[31] Monteverde, F. and A. Bellosi, Beneficial effects of AlN as sintering aid on microstructure and mechanical properties of hot-pressed ZrB_2. Advanced Engineering Materials, 2003. 5(7): p. 508-512.

[32] Wachtman, J., W. Cannon, and M. Matthewson, Stable crack propagation and R-curve behaviour, in Mechanical Properties of Ceramics. 1996, John Willey & Sons Inc. New York, NY. p. 141-157.

[33] Saha, M., New frontiers in characterising ZrB_2 -$MoSi_2$ ultra-high temperature ceramics. arXiv preprint arXiv:2202.11162, 2022.

[34] Fahrenholtz, W. G. and G. E. Hilmas, Ultra-high temperature ceramics: materials for extreme environments. Scripta materialia, 2017. 129: p. 94-99.

[35] Monteverde, F., Beneficial effects of an ultra-fine α-SiC incorporation on the sinterability

and mechanical properties of ZrB_2. Applied Physics A, 2006. 82(2): p. 329-337.
[36] Monteverde, F., The addition of SiC particles into a $MoSi_2$-doped ZrB_2 matrix: effects on densification, microstructure and thermo-physical properties. Materials Chemistry and Physics, 2009. 113(2-3): p. 626-633.
[37] Grigoriev, O. N., et al., Mechanical properties of ZrB_2–SiC ($ZrSi_2$) ceramics. Journal of the European Ceramic Society, 2010. 30(11): p. 2173-2181.
[38] Guo, S. Q., Densification of ZrB_2-based composites and their mechanical and physical properties: a review. Journal of the European Ceramic Society, 2009. 29(6): p. 995-1011.
[39] Zapata-Solvas, E., et al., Mechanical properties of ZrB2-and HfB2-based ultra-high temperature ceramics fabricated by spark plasma sintering. Journal of the European Ceramic Society, 2013) .7 (33): p. 1373-1386.
[40] Zhu, S., Densification, microstructure, and mechanical properties of zirconium diboride based ultra-high temperature ceramics. 2008.
[41] Guo, S., T. Nishimura, and Y. Kagawa, Preparation of zirconium diboride ceramics by reactive spark plasma sintering of zirconium hydride–boron powders. Scripta Materialia, 2011. 65(11): p. 1018-1021.
[42] Chamberlain, A. L., W. G. Fahrenholtz, and G. E. Hilmas, Pressureless sintering of zirconium diboride. Journal of the American Ceramic Society, 2006. 89(2): p. 450-456.
[43] Talmy, I., et al., Properties of ceramics in the system ZrB_2–Ta_5Si_3. Journal of materials research, 2006. 21(10): p. 2593-2599.
[44] Neuman, E. W., Elevated temperature mechanical properties of ziconium diboride based ceramics. 2014: Missouri University of Science and Technology.
[45] Monteverde, F., A. Bellosi, and S. Guicciardi, Processing and properties of zirconium diboride-based composites. Journal of the European Ceramic Society, 2002. 22(3): p. 279-288.
[46] Guicciardi ,S., et al., Microstructure and toughening mechanisms in spark plasma-sintered ZrB_2 ceramics reinforced by SiC whiskers or SiC-chopped fibers. Journal of the American Ceramic Society, 2010. 93(8): p. 2384-2391.
[47] Silvestroni, L., et al., Toughened ZrB_2-based ceramics through SiC whisker or SiC chopped fiber additions. Journal of the European Ceramic Society, 2010. 30(11): p. 2155-2164.
[48] Zhu, S., et al., Pressureless sintering of zirconium diboride using boron carbide and carbon additions. Journal of the American Ceramic Society, 2007. 90(11): p. 3660-3663.
[49] Hu, P., W. Guolin, and Z. Wang, Oxidation mechanism and resistance of ZrB_2–SiC composites. Corrosion Science, 2009. 51(11): p. 2724-2732.
[50] Dodi, E., Z. Balak, and H. Kafashan, Oxidation-affected zone in the sintered ZrB_2–SiC–HfB_2 composites. Synthesis and Sintering, 2022. 2(1): p. 31-36.
[51] Rezaie, A., W.G. Fahrenholtz, and G.E. Hilmas, Effect of hot pressing time and temperature on the microstructure and mechanical properties of ZrB_2–SiC .Journal of Materials Science, 2007. 42(8): p. 2735-2744.
[52] Opeka, M. M., et al., Mechanical, thermal, and oxidation properties of refractory hafnium and zirconium compounds. Journal of the European ceramic Society, 1999. 19(13-14): p. 2405-2414.
[53] Clougherty, E. V., K. E. Wilkes, and R. P. Tye, Research and Development of Refractory Oxidation-Resistant Diborides. Part 2, Volume 5: Thermal, Physical, Electrical and Optical Properties. 1969, MANLABS INC CAMBRIDGE MA.
[54] Exner, H., Physical and chemical nature of cemented carbides. International metals reviews, 1979. 24(1): p. 149-173.
[55] MUNRO, M., Evaluated material properties for a sintered alpha-alumina. Journal of the American Ceramic Society, 1997. 80(8): p. 1919-1928.
[56] Xu, H., et al., Enhanced Mechanical Properties and Oxidation Resistance of Zirconium Diboride Ceramics via Grain-Refining and Dislocation Regulation. Advanced Science, 2021: p. 2104532.
[57] Parthasarathy, T., et al., A model for the oxidation of ZrB_2, HfB_2 and TiB_2. Acta Materialia, 2007. 55(17): p. 5999-6010.
[58] Fahrenholtz, W.G., Thermodynamic analysis of ZrB_2–SiC oxidation: formation of a SiC-depleted region. Journal of the American Ceramic Society, 2007. 90(1): p. 143-148.
[59] Levine, S. R., et al., Evaluation of ultra-high temperature ceramics foraeropropulsion use. Journal of the European Ceramic Society, 2002. 22(14-15): p. 2757-2767.
[60] Low, I. M., MAX phases and ultra-high

temperature ceramics for extreme environments. 2013: IGI Global.
[61] Sonber, J. and A. Suri, Synthesis and consolidation of zirconium diboride. Advances in Applied Ceramics, 2011. 110(6): p. 321-334.
[62] Chen, Z., et al., Synthesis of rod-like ZrB_2 crystals by boro/carbothermal reduction. Ceramics International, 2019. 45(11): p. 13726-13731.
[63] Zou, J ,.et al., Tungsten carbide: A versatile additive to get trace alkaline-earth oxide impurities out of ZrB_2 based ceramics. Scripta Materialia, 2018. 147: p. 40-44.
[64] Rangaraj, L., C. Divakar, and V. Jayaram. Processing of refractory metal borides, carbides and nitrides. in Key Engineering Materials. 2009. Trans Tech Publ.
[65] Mishra, S.K. and L.C. Pathak. Self-propagating high-temperature synthesis (SHS) of advanced high-temperature ceramics. in Key Engineering Materials. 2009. Trans Tech Publ.
[66] Velashjerdi, M., H. Sarpoolaky, and A. Mirhabibi, Novel synthesis of ZrB2 powder by low temperature direct molten salt reaction. Ceramics International, 2015. 41(10): p. 12554-12559.
[67] Bates, S.E., et al., Synthesis of titanium boride (TiB) 2 nanocrystallites by solution-phase processing. Journal of materials research, 1995. 10(10): p. 2599-2612.
[68] Baik, S. and P. F. Becher, Effect of oxygen contamination on densification of TiB_2. Journal of the American Ceramic Society, 1987. 70(8): p. 527-530.
[69] Sciti, D., et al., Sintering and mechanical properties of ZrB_2–$TaSi_2$ and HfB_2–$TaSi_2$ ceramic composites. Journal of the American Ceramic Society, 2008. 91(10): p. 3285-3291.
[70] Raju, G., et al., Densification and high-temperature mechanical properties of hot pressed TiB_2–(0–10 wt.%) $MoSi_2$ composites. Scripta Materialia, 2009. 61(7): p. 674-677.

Iranian Journal of
Ceramic Science & Engineering
Vol. 11, No. 3, 2022

A Review on the Mechanical and Thermal Properties of High Temperature Diboride Ceramics

Omid Khanali[1]*, Mehri Mashhadhi[2]

[1] PhD student, Malek Ashtar University of Technology, University Composite of Materials and Construction Technologies
[2] Associate Professor, Malik Ashtar University of Technology, University Composite of Materials and Construction Technologies

* O.khanali@mut.ac.ir

Abstract: Ceramic borides, carbides and nitrides with high melting point, relatively good resistance to oxidation and corrosive environments are of interest to many researchers in various high temperature industries, and this family of materials is known as ultra high temperature ceramics (UHTC). become All UHTCs have a very strong bond that gives them structural stability at high temperatures, and among them, the diboride compounds offer the highest degree of oxidation resistance, compared to carbides and nitrides, diborides have high thermal conductivity and their resistance Increases against thermal shock. Further studies on diborides, especially zirconium diboride (ZrB_2) were chosen as the most promising candidate for use in high temperature applications. In this review article, their mechanical and thermal properties are discussed, especially ZrB_2, and also the effect of additives such as SiC to improve mechanical or thermal properties and/or to improve oxidation resistance in extreme environments at temperatures above 2000 degrees Celsius is focused.
Keywords: UHTC ultra-high temperature ceramics, borides, ZrB_2, HfB_2.