

# بررسی تأثیر افزودن ذرات دی سلیسید مولیبدن، کاربید بور و کاربید سیلیسیم بر استحکام خمشی و رفتار تفجوشی بدون فشار کامپوزیت فوق دما بالای $ZrB_2-HfB_2$

مهری مشهدی، علیرضا عبدالمهی\* و زینب نصیری

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

(دریافت مقاله: ۱۳۹۲/۱/۲۸ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۲/۸/۱۵)

**چکیده** - در این تحقیق، کامپوزیت  $ZrB_2-HfB_2$  به روش تفجوشی بدون فشار تولید و از پودرهای  $SiC$ ،  $MoSi_2$  و  $B_4C$  به عنوان افزودنی استفاده شد. برای ساخت نمونه‌های کامپوزیتی، ابتدا پودر  $ZrB_2$  به مدت ۲ ساعت آسیاب و سپس ذرات تقویت کننده به آن اضافه شد. مخلوط کامپوزیتی حاصل با استفاده از فرایند پرس هم فشار سرد (CIP) شکل داده شد و پس از پیرولیز، در دو دمای  $210^\circ C$  و  $215^\circ C$  تحت عملیات تفجوشی قرار گرفت. برای مقایسه اثرات افزودنی‌های مختلف بر رفتار تفجوشی بدون فشار و خواص مکانیکی کامپوزیت  $ZrB_2-HfB_2$  از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به طیف‌سنج EDS، آزمون خمش و اندازه گیری سرعت صوت به روش التراسونیک (برای اندازه‌گیری مدول الاستیک) استفاده شد. با توجه به نتایج به دست آمده، نمونه‌های حاوی ذرات  $SiC$  و  $MoSi_2$  نانو بیشترین میزان استحکام خمشی را دارا بودند. علاوه بر این، استحکام خمشی نمونه‌ها با افزایش دمای تفجوشی از  $210^\circ C$  به  $215^\circ C$  افزایش یافت که بیانگر بهبود فرایند تفجوشی در دمای  $215^\circ C$  است.

واژگان کلیدی: کامپوزیت  $ZrB_2-HfB_2$ ، سرامیک‌های فوق دما بالا، استحکام خمشی، تفجوشی بدون فشار

## Investigation of Molybdenum Disilicide, Boron Carbide and Silicon Carbide Particles on Flexural Strength and Pressureless Sintering Behavior of $ZrB_2-HfB_2$ Ultra High Temperature Composite

M. Mashhadi, A. Abdollahi\* and Z. Nasiri

Faculty of Materials & Manufacturing Processes, Malek-e-Ashtar University of Technology

\* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: alirezaabdollahi1366@gmail.com

**Abstract:** In this study,  $ZrB_2$ - $HfB_2$  composite was produced by pressureless sintering method.  $MoSi_2$ ,  $B_4C$  and  $SiC$  particles were used as reinforcement.  $ZrB_2$  powder was milled in planetary ball mill apparatus and then reinforcement particles were added to the milled powder. The composite powders were then CIPed and sintered at  $2100^\circ C$  and  $2150^\circ C$ . Scanning electron microscopy (SEM) with an energy dispersive X-ray spectrometer (EDS), flexural test, and resonance frequency method were used to compare the added particle effects on mechanical properties and pressureless sintering behavior of  $ZrB_2$ - $HfB_2$  composite. The analysis showed that the  $ZrB_2$ - $HfB_2$ - $MoSi_2$ - $SiC$  nano composite displays the largest gain in flexural strength. Furthermore, increasing the sintering temperature leads to an increase in flexural strength of samples.

**Keywords:**  $ZrB_2$ - $HfB_2$  composite, Ultra high temperature ceramics, Flexural strength, Pressureless sintering

## ۱- مقدمه

نیروی هوایی و آزمایشگاه ملی سانديا شروع به همکاری کرد. ناسا دو پرواز آزمایشی با لبه‌های هدایت کننده SHARP-B1 و SHARP-B2 از جنس سرامیک‌های UHTC را انجام داد [۴].

یکی از کاربردهای سرامیک‌های فوق دما بالا، پوشش‌دهی ذرات سوخت هسته‌ای (توریوم و اورانیوم) در نیروگاه‌های هسته‌ای است [۵]. علاوه بر این از این مواد در ساخت راکتورهای هسته‌ای فوق دما بالا<sup>۲</sup>، جاذب‌های خورشیدی<sup>۴</sup> و سیستم‌های خورشیدی متمرکز کننده دما بالا<sup>۵</sup> نیز استفاده می‌شود [۶].

یکی از قطعاتی که در کاربردهای هوافضا شرایط محیطی بسیار حساس و پیچیده‌ای را تحمل می‌کند نازل است. یکی از قسمت‌های کلیدی نازل، گلویی نازل<sup>۶</sup> است که شرایط کاری آن بسیار سخت و بحرانی است. موادی که برای ساخت گلویی نازل مورد استفاده قرار می‌گیرند، باید توانایی تحمل دماهای بسیار بالا را در محدوده زمانی ۲ ثانیه تا بیش از یک دقیقه داشته باشند [۷]. از آنجایی که فرآورده‌های به وجود آمده در اثر احتراق (شامل گازها و قطرات کوچک مذاب) با دمای بسیار بالا (نزدیک به ۲۵۰۰ درجه سانتی‌گراد) و سرعتی نزدیک به سرعت صوت به بدنه نازل برخورد می‌کنند، نازل باید مقاومت سایشی، فرسایشی و خوردگی بسیار زیاد و استحکام خزشی بالایی داشته باشد. به علاوه، نازل باید قابلیت تحمل شوک‌های گرمائی بسیار زیادی را که در اثر احتراق سوخت به وجود می‌آید داشته باشد [۸]. به عنوان نمونه، دیکرشن<sup>۷</sup> و همکارانش [۸] در پژوهش‌های خود به تولید نازل از جنس کامپوزیت‌های UHTC پرداخته‌اند و کارایی آن را در موتور Pi-K (آزمایشگاه تحقیقاتی نیروی هوایی) مورد بررسی قرار دادند. نتایج

امروزه نیاز به مواد جدیدی که علاوه بر قابلیت کارکرد در اتمسفرهای اکسیدی و خورنده بتوانند دماهای بالاتر از  $2000^\circ C$  را به مدت زمان طولانی تحمل کنند، برای کاربرد در صنایع مختلف به ویژه صنعت هوافضا به شدت احساس می‌شود. سرامیک‌های فوق دما بالا (UHTCs)، که به‌عنوان گروهی از مواد پیشرفته شناخته می‌شوند، بهترین گزینه برای رفع این نیازهاست. کاربردهای هوافضایی مواد UHTC یک رنج وسیعی از مواد حفاظت حرارتی<sup>۲</sup> در فضاپیماهای مافوق صوت یا هواپیماهای ورود مجدد به جو، قطعات حساس در سیستم‌های پیش‌رانش، لبه‌های هدایت کننده، سازه‌های گرمایی و ... را شامل می‌شود. این گروه از مواد شامل بوریدها، کاربیدها و نیتريد‌های فلزات انتقالی مانند  $ZrB_2$ ،  $HfB_2$ ،  $TaC$ ،  $ZrC$ ،  $HfC$  و  $HfN$  و ... هستند که دارای خواص ویژه‌ای مانند نقطه ذوب بالا، سختی بالا و مقاومت نسبتاً خوب در برابر اکسیداسیون در محیط‌های خورنده اند [۱].

تحقیقات در زمینه این سرامیک‌ها برای نخستین بار در سال‌های ۱۹۷۰-۱۹۵۰ در آزمایشگاه‌های روسیه و آمریکا صورت گرفت [۱]. در سال ۱۹۶۰ تحقیقات در مورد این مواد توسط شرکت Man lab آغاز و توسط مؤسسه آزمایشگاهی نیروی هوایی (AFM)، براساس یک برنامه مطالعاتی انجام شد [۲ و ۳]. اساس و پایه ارزیابی سرامیک‌های فوق دما بالا و نیز کامپوزیت‌های بر پایه آن‌ها در بسیاری از سازمان‌ها از جمله سازمان نیروی هوایی آمریکا (ناسا)، سازمان تحقیقاتی ایتالیا (CIRA)، ارتش و بسیاری از دانشگاه‌ها، توسعه یافت. سازمان ناسا کار بر روی سرامیک‌های فوق دما بالا را در سال ۱۹۹۰ میلادی شروع کرد و در سال ۱۹۹۷ و ۲۰۰۰ با

تحقیقات آن‌ها نشان می‌دهد که گلولی نازل پس از انجام تست تا حد زیادی سالم باقی می‌ماند و شرایط بسیار شدید فرسایشی و شوک گرمایی را تحمل می‌کند.

برونو<sup>۸</sup> و همکارانش [۷] نیز گلولی نازل از جنس کاربید تانتالیوم را از طریق پیوند نفوذی<sup>۹</sup> بین رینگ فلزی (از جنس تانتالیوم) و پوشش سرامیکی روی آن تولید کردند. به عبارت بهتر، این روش شامل فورج یک لایه سرامیکی بر روی رینگ تانتالیومی در دما و فشار بالاست. البته علاوه بر TaC، گلولی نازل را می‌توان از ZrC، HfC و NbC نیز ساخت، با این تفاوت که جنس رینگ فلزی مورد استفاده به جای تانتالیوم باید از جنس زیرکونیوم، هافنیوم یا نایوبیوم باشد [۷].

در تحقیق دیگری، مونتورد<sup>۱۰</sup> و همکارانش [۹] قطعاتی از جنس کامپوزیت‌های ZrB<sub>2</sub>-SiC و ZrB<sub>2</sub>-SiC-HfB<sub>2</sub> را با استفاده از روش پرس داغ<sup>۱۱</sup> و ماشین‌کاری EMD<sup>۱۲</sup> تولید کردند. برلی<sup>۱۳</sup> و همکارانش [۱۰] نیز با استفاده از مدل المان محدود<sup>۱۴</sup> به بررسی توزیع گرما در قطعات ساخته شده از جنس کامپوزیت ZrB<sub>2</sub>-SiC پرداخته‌اند.

شاید بتوان گفت از بین سرامیک‌های فوق دما بالا، کامپوزیت‌های بر پایه ZrB<sub>2</sub> و HfB<sub>2</sub> مناسب‌ترین گزینه‌ها برای کاربرد در صنعت هوافضا باشند، چرا که مقاومت به اکسیداسیون ترکیبات بر پایه دی‌بوریدها به دلیل تشکیل اکسیدهای چندلایه که شامل اکسیدهای دیرگداز (به عنوان جزء اصلی ترکیب) و فازهای شیشه‌ای هستند، بهتر است [۱].

یکی از ساده‌ترین روش‌ها در تولید کامپوزیت‌های بر پایه ZrB<sub>2</sub>، روش تف‌جوشی بدون فشار است. به این صورت که پس از آماده‌سازی مواد اولیه، مرحله شکل‌دهی در یک پرس تک‌محوره صورت می‌گیرد و قطعه بی‌درنگ وارد دستگاه پرس هم فشار سرد (CIP) می‌شود. در نهایت فرایند تف‌جوشی در دمای ۲۲۰۰-۲۰۰۰°C انجام می‌شود. برای تسهیل در فرایند ساخت و در نتیجه بهبود خواص کامپوزیت‌های بر پایه ZrB<sub>2</sub>، در این روش از کمک تف‌جوش استفاده می‌کنند. این کمک تف‌جوش‌ها یا از نوعی هستند که تولید فاز مایع می‌کنند و یا از

نوعی که با حذف ناخالصی‌های اکسیدی فرایند را بهبود می‌بخشند [۱۱]. از جمله این افزودنی‌هایی می‌توان به فلزاتی نظیر Fe و Ni یا سرامیک‌هایی مانند SiC و Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> و B<sub>4</sub>C و MoSi<sub>2</sub> اشاره کرد [۱۲]. بررسی‌های انجام شده بر روی کامپوزیت‌های بر پایه ZrB<sub>2</sub> نشان می‌دهد که بهترین کامپوزیت برای کاربرد در نازل و لبه‌های هدایت‌کننده فضاپیماهای مافوق صوت و ورود مجدد به جو، کامپوزیت ZrB<sub>2</sub>-HfB<sub>2</sub> می‌باشد. به همین دلیل در این تحقیق به بررسی اثر افزودنی‌های SiC نانو و میکرون، MoSi<sub>2</sub> و B<sub>4</sub>C بر خواص مکانیکی و رفتار تف‌جوشی بدون فشار کامپوزیت ZrB<sub>2</sub>-HfB<sub>2</sub> پرداخته شده است.

## ۲- بخش تجربی

### ۲-۱- مواد

در این تحقیق کامپوزیت ZrB<sub>2</sub> - HfB<sub>2</sub> به روش تف‌جوشی بدون فشار تولید شد. از پودرهای SiC در دو مقیاس نانو و میکرون، MoSi<sub>2</sub> و B<sub>4</sub>C به عنوان تقویت‌کننده استفاده شد. با توجه به مطالعات قبلی انجام شده بر روی کامپوزیت‌های ZrB<sub>2</sub>-SiC، مقدار SiC نانو و میکرون مورد استفاده به ترتیب ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی در نظر گرفته شد. در جدول (۱) مشخصات پودرهای مورد استفاده نشان داده شده است.

### ۲-۲- تف‌جوشی بدون فشار

برای ساخت نمونه‌های کامپوزیتی، ابتدا پودر ZrB<sub>2</sub> به همراه اتانول به مدت ۲ ساعت در دستگاه آسیاب ماهواره‌ای<sup>۱۵</sup> با سرعت ۲۰۰ rpm و با نسبت گلوله به پودر ۱:۱۰ آسیاب شد. سپس ذرات HfB<sub>2</sub>، B<sub>4</sub>C و MoSi<sub>2</sub> با پودر ZrB<sub>2</sub> آسیاب شده مخلوط و در نهایت ذرات SiC نانو و میکرون به طور جداگانه به آن اضافه شد. مخلوط کامپوزیتی تولید شده با استفاده از فرایند پرس سرد در فشار ۹۰ MPa به صورت نمونه‌های استاندارد آزمون خمش (با ابعاد ۱۲×۱۲×۵۶) پرس شده و سپس برای افزایش استحکام خام اولیه، تحت فرایند پرس هم

فشار سرد (دستگاه ساخت کشور آلمان مدل KIP500E-KIP100E) با فشار (۲۰۰ MPa) ۲۰۰۰ bar قرار گرفت. پس از آماده‌سازی نمونه‌ها، برای حذف رزین، نمونه‌ها در یک کوره لوله‌ای (Exciton-Ex.1200-75-7/5TH 3Z SPLIT) تحت اتمسفر آرگون در دمای ۱۰۰۰°C و با سرعت گرمایش ۱°C/min پیرولیز شدند. فرایند تف‌جوشی بدون فشار نیز در دو دمای ۲۱۰۰°C و ۲۱۵۰°C در یک کوره القایی و در یک محفظه گرافیتی تحت خلاء به مدت ۱ ساعت و با سرعت گرمایش ۱۰°C/min انجام شد. در جدول (۲) نام و ترکیب نمونه‌های ساخته شده در این تحقیق نشان داده شده است. در شکل (۱) نیز نمونه‌های آزمون خمش پس از انجام فرایند تف‌جوشی در دو دمای ۲۱۰۰ و ۲۱۵۰ درجه سانتی‌گراد دیده می‌شوند.

برای مقایسه اثرات افزودنی‌های MoSi<sub>2</sub>، B<sub>4</sub>C و ذرات SiC میکرون و نانو بر رفتار تف‌جوشی بدون فشار کامپوزیت ZrB<sub>2</sub>-HfB<sub>2</sub> و خواص مکانیکی آن از میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۱۶</sup> (مدل XMU VEGA-II ساخت شرکت TESCAN) مجهز به طیف‌سنج EDS، آزمون خمش طبق استاندارد ASTM C1161 با استفاده از دستگاه یونیورسال Zwick Roell Z005، اندازه‌گیری سرعت صوت به روش التراسونیک (برای اندازه‌گیری مدول الاستیک) [۱۳] و درصد انقباض استفاده شد. لازم به ذکر است که با داشتن وزن و ابعاد نمونه‌ها قبل و بعد از فرایند تف‌جوشی، می‌توان میزان تغییرات وزن و هم چنین درصد انقباض را محاسبه کرد.

### ۳- نتایج و بحث

۳-۱- تغییرات وزن و درصد انقباض نمونه‌ها بعد از تف‌جوشی در دو دمای ۲۱۰۰°C و ۲۱۵۰°C تغییرات وزن بعد از تف‌جوشی از اهمیت بالایی برخوردار است، به طوری که در بیان میزان قابلیت تف‌جوشی نمونه‌ها تأثیر به‌سزایی دارد. در شکل‌های (۲) و (۳) به ترتیب مقادیر تغییرات وزن و درصد انقباض نمونه‌ها پس از تف‌جوشی در دماهای ۲۱۰۰°C و ۲۱۵۰°C آورده شده است.

از مقایسه داده‌های شکل‌های (۲) و (۳)، بیشتر بودن درصد انقباض نمونه‌های حاوی ذرات SiC نانو نسبت به نمونه‌های حاوی ذرات SiC میکرون قابل مشاهده است که این نشان‌دهنده بهبود رفتار تف‌جوشی ZrB<sub>2</sub> در حضور فاز تقویت‌کننده SiC نانو است که این به دلیل انرژی سطحی بیشتر و در نتیجه تف‌جوشی‌پذیری بهتر ذرات SiC نانو نسبت به ذرات SiC میکرون است. نکته دیگری که در شکل (۳) باید به آن توجه کرد این است که درصد انقباض نمونه‌های دارای MoSi<sub>2</sub> از درصد انقباض نمونه‌های حاوی B<sub>4</sub>C بیشتر است که این نشان‌دهنده تأثیر بهتر MoSi<sub>2</sub> بر فرایند تف‌جوشی و فشرده‌سازی<sup>۱۷</sup> نسبت به ذرات B<sub>4</sub>C است. به‌طور کلی استفاده از فلز مولیبدن (Mo) یا MoSi<sub>2</sub> به‌عنوان افزودنی در کامپوزیت‌های بر پایه ZrB<sub>2</sub> انرژی فعال‌سازی لازم برای فرایند فشرده‌سازی را کاهش می‌دهد. بنابراین افزودن Mo یا MoSi<sub>2</sub> باعث تسریع نفوذ اتم‌ها شده، به همین دلیل منجر به بهبود فرایند فشرده‌سازی می‌شود که در نهایت چگالی افزایش و درصد تخلخل کاهش می‌یابد [۱۱]. علاوه بر این همان‌طور که در شکل (۳) مشاهده می‌شود در مورد تمامی نمونه‌ها درصد انقباض در دمای ۲۱۵۰°C نسبت به دمای ۲۱۰۰°C بیشتر است که این مسئله بیانگر بهبود فرایند تف‌جوشی با افزایش دما است.

### ۳-۲- تأثیر دمای تف‌جوشی و نوع فاز تقویت‌کننده بر خواص مکانیکی نمونه‌ها

#### ۳-۲-۱- بررسی تأثیر فاز تقویت‌کننده MoSi<sub>2</sub>

در شکل‌های (۴) و (۵) به ترتیب مقادیر استحکام خمشی و مدول الاستیک نمونه‌های تف‌جوشی شده در دو دمای ۲۱۰۰°C و ۲۱۵۰°C درجه سانتی‌گراد آورده شده است. در شکل‌های (۶) تا (۱۰) نیز تصاویر سطح شکست نمونه‌ها به همراه تحلیل EDS از زمینه (نقطه Z) و ذرات تقویت‌کننده (نقاط S، B و M) نمایش داده شده است. همان‌طور که در شکل‌های (۴) و (۵) دیده می‌شود، بیشترین استحکام و مدول مربوط به نمونه ZSnMH و دمای



جدول ۱- مشخصات پودرهای مورد استفاده در این تحقیق

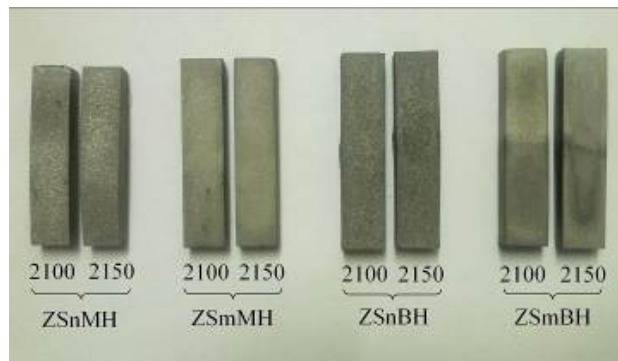
نوع ماده	کشور تولید کننده	متوسط اندازه ذرات
ZrB <sub>2</sub>	روسیه	۱۰ میکرومتر
SiCnano	روسیه	۴۰ نانومتر
SiCmicron	روسیه	>۱۰ میکرومتر
HfB <sub>2</sub>	روسیه	۵ میکرومتر
B <sub>4</sub> C	روسیه	۲۰ میکرومتر
MoSi <sub>2</sub>	روسیه	>۱۰ میکرومتر

جدول ۲- مشخصات و ترکیب نمونه‌های ساخته شده در این تحقیق

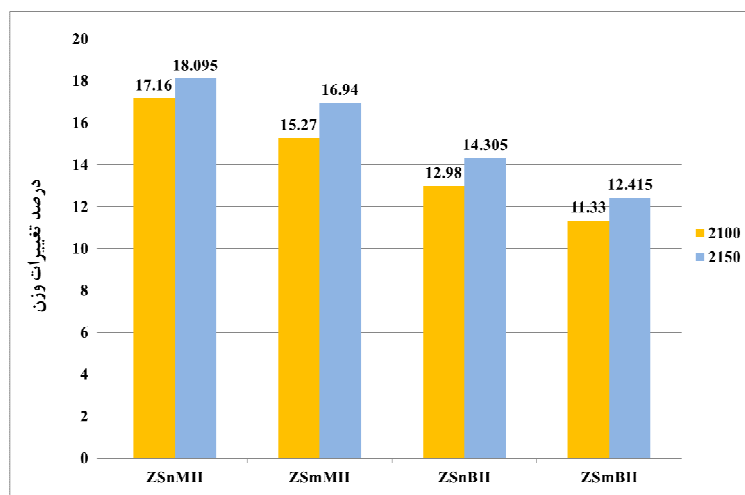
نام نمونه	ترکیب	درصد وزنی
<b>ZSmMH</b>	ZrB <sub>2</sub>	۶۶
	SiCm	۱۵
	HfB <sub>2</sub>	۱۵
	MoSi <sub>2</sub>	۴
<b>ZSnMH</b>	ZrB <sub>2</sub>	۷۱
	SiCn	۱۰
	HfB <sub>2</sub>	۱۵
	MoSi <sub>2</sub>	۴
<b>ZSnBH</b>	ZrB <sub>2</sub>	۷۲
	SiCn	۱۰
	HfB <sub>2</sub>	۱۵
	B <sub>4</sub> C	۳
<b>ZSmBH</b>	ZrB <sub>2</sub>	۶۷
	SiCm	۱۵
	HfB <sub>2</sub>	۱۵
	B <sub>4</sub> C	۳

خمشی کامپوزیت ZrB<sub>2</sub>-SiC را بهبود می‌بخشد [۱۵ و ۱۰]. نتایج به دست آمده در این تحقیق نیز نشان می‌دهند که در کامپوزیت‌های ZrB<sub>2</sub>-HfB<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>C و ZrB<sub>2</sub>-HfB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> کاهش اندازه ذرات SiC، استحکام و مدول افزایش پیدا کرده است، یعنی استحکام و مدول نمونه حاوی SiC نانو از نمونه حاوی SiC میکرون بیش تر است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت

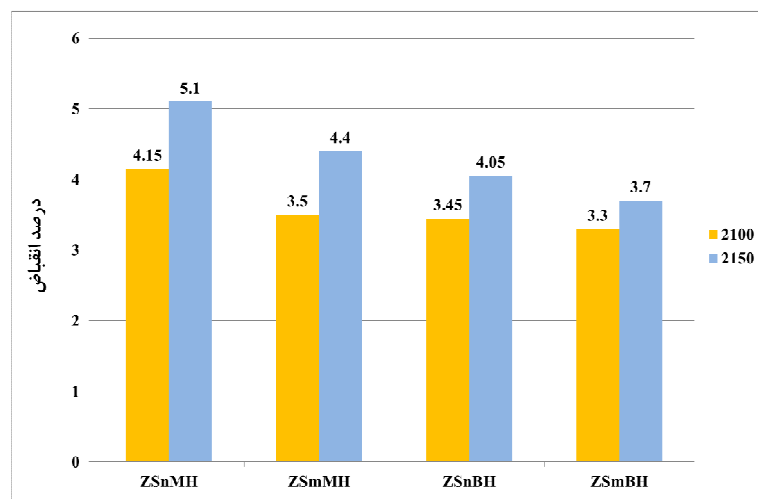
تفجوشی ۲۱۵۰°C است. کم ترین مدول و استحکام نیز متعلق به نمونه ZSmBH و دمای تفجوشی ۲۱۰۰°C است. علاوه بر این، هم برای نمونه‌های حاوی ذرات MoSi<sub>2</sub> و هم نمونه‌های حاوی ذرات B<sub>4</sub>C، حضور ذرات SiC نانو باعث بهبود خواص مکانیکی شده است. در پژوهش‌های قبلی انجام شده نیز ثابت شده است که کاهش اندازه ذرات SiC استحکام



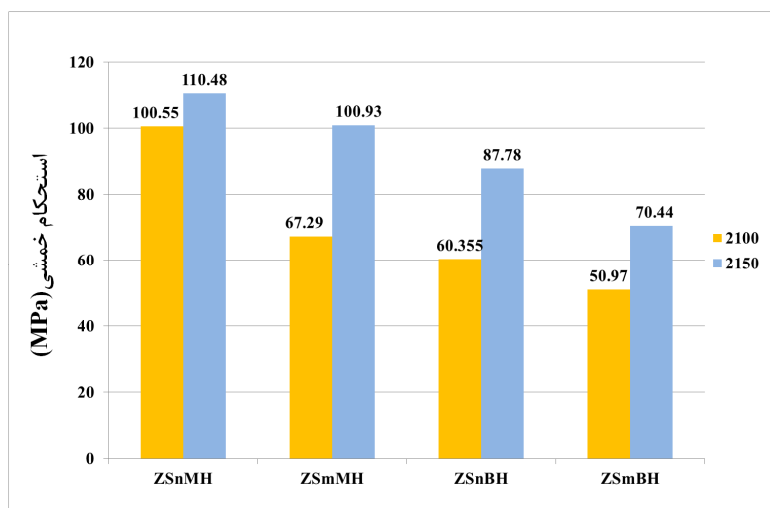
شکل ۱- تصویر نمونه‌های تست خمش ساخته شده در این تحقیق



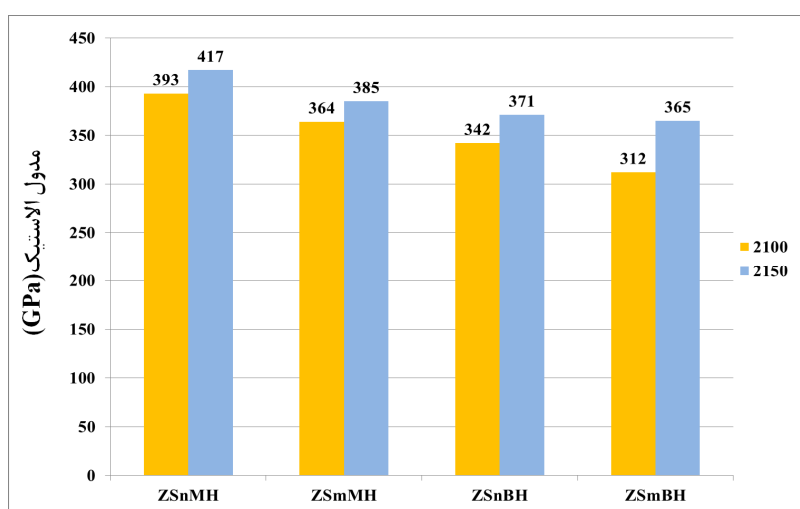
شکل ۲- تغییرات وزن نمونه‌ها بعد از تفجوشی در در دماهای ۲۱۰۰°C و ۲۱۵۰°C



شکل ۳- درصد انقباض نمونه‌ها بعد از تفجوشی در در دماهای ۲۱۰۰°C و ۲۱۵۰°C



شکل ۴- مقادیر استحکام خمشی نمونه‌های تف‌جوشی شده در دماهای ۲۱۰۰°C و ۲۱۵۰°C

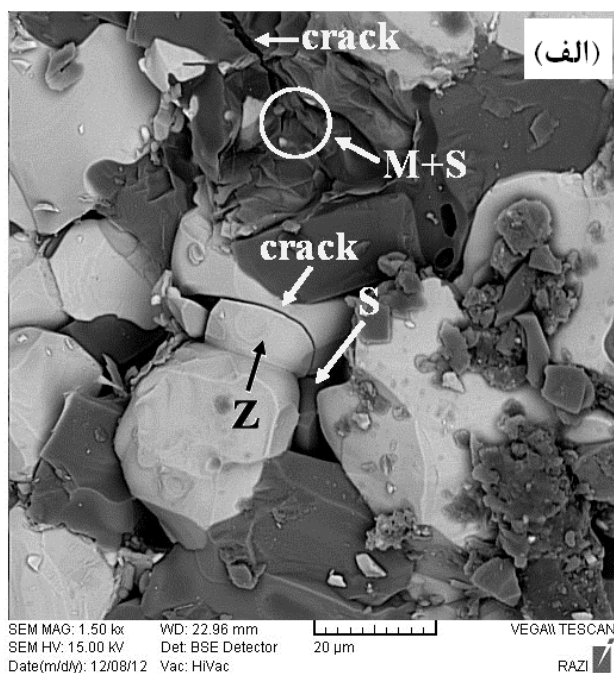
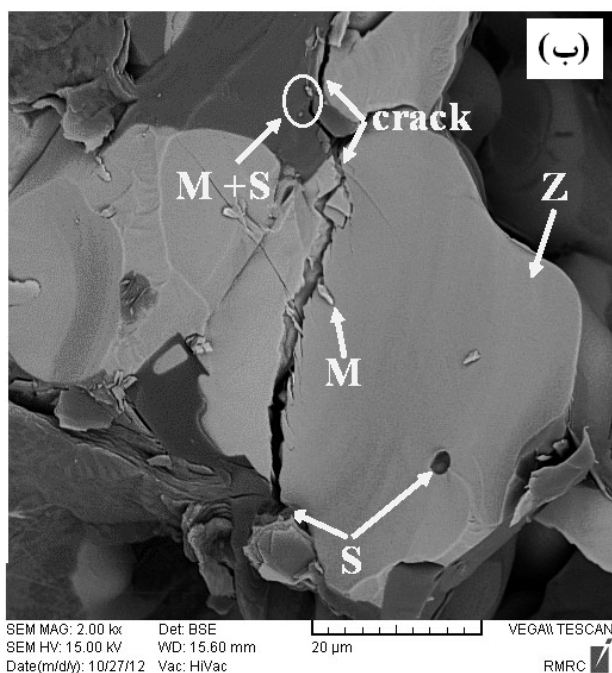


شکل ۵- مدول الاستیک نمونه‌های تف‌جوشی شده در دماهای ۲۱۰۰°C و ۲۱۵۰°C درجه سانتی‌گراد

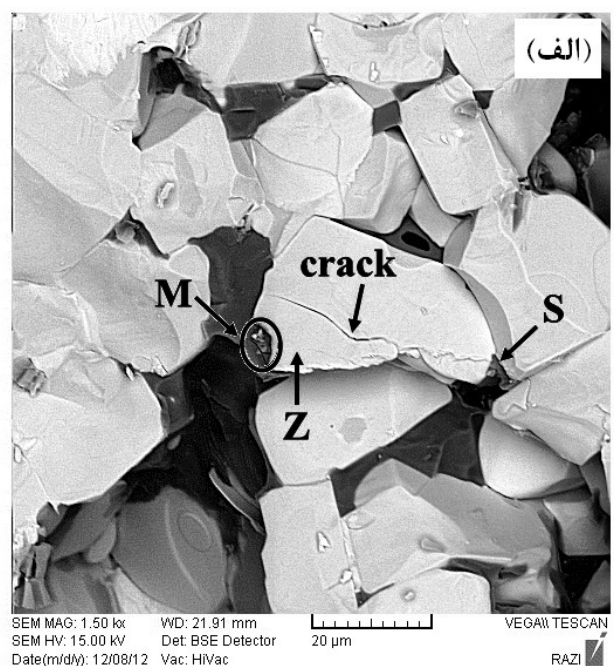
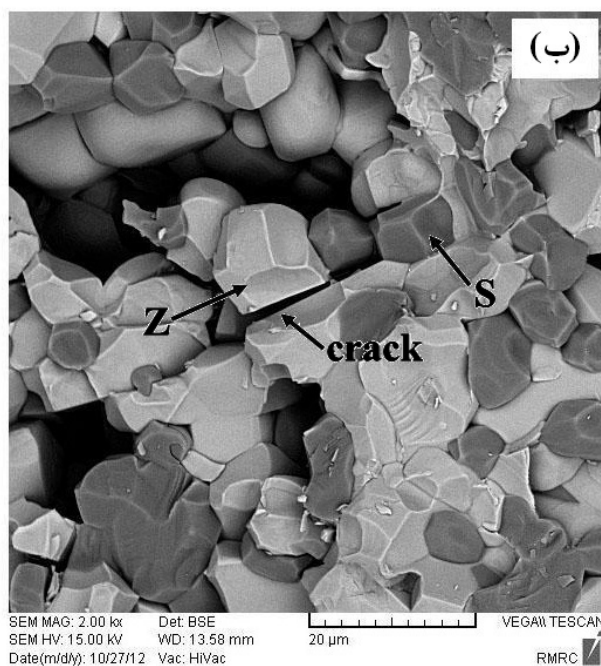
۶- (ب) حضور نانو ذرات SiC در مرز دانه‌های زمینه و در داخل دانه‌ها را نشان می‌دهد.

دلیل دیگری که می‌توان برای افزایش استحکام در نمونه‌های دارای نانو ذرات SiC بیان کرد حضور نانو ذرات SiC در مسیر حرکت ترک است که یا باعث تغییر مسیر ترک شده یا آن را متوقف می‌کند (شکل‌های (۶) و (۸)). در هر دو حالت حضور نانو ذرات با کاهش انرژی ترک موجب افزایش استحکام کامپوزیت می‌شود. به عبارت بهتر، افزایش استحکام نمونه‌های حاوی نانو ذرات SiC را می‌توان با استفاده از تأثیرات

که حضور ذرات SiC نانو باعث افزایش خواص مکانیکی می‌شود. از طرفی حضور نانو ذرات تحرک پذیری مرزدانه‌ها را کاهش می‌دهند. ذرات SiC نانو با ممانعت از حرکت مرزدانه‌ها از رشد دانه‌های زمینه جلوگیری می‌کنند و موجب افزایش خواص کامپوزیت می‌شوند. یکی دیگر از دلایل افزایش استحکام نمونه‌های حاوی نانو ذرات SiC تغییر مسیر مداوم ترک است. این تغییر مسیر به دلیل تغییر شکل مرزدانه‌ها در اثر نفوذ نانو ذرات به داخل آن‌ها است که در نهایت منجر به کاهش انرژی ترک و افزایش استحکام کامپوزیت می‌شود. شکل



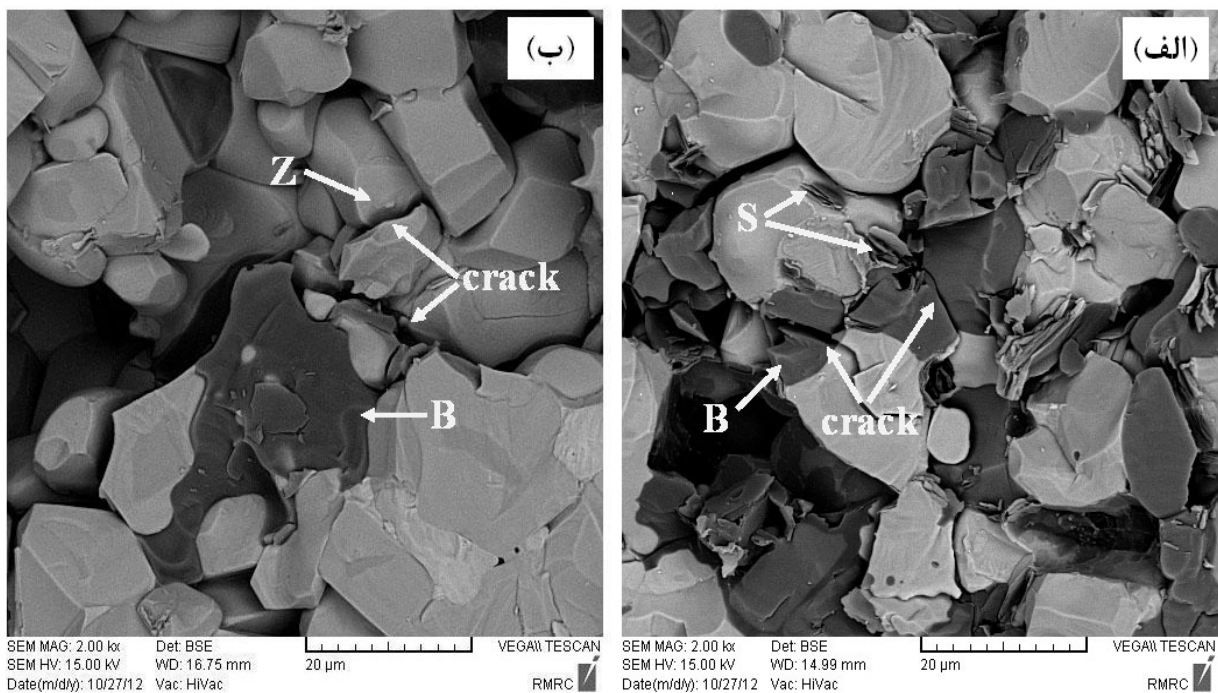
شکل ۶- تصویر سطح شکست نمونه ZSnMH تفجوشی شده در دمای: (الف)  $210^{\circ}\text{C}$  و (ب)  $215^{\circ}\text{C}$



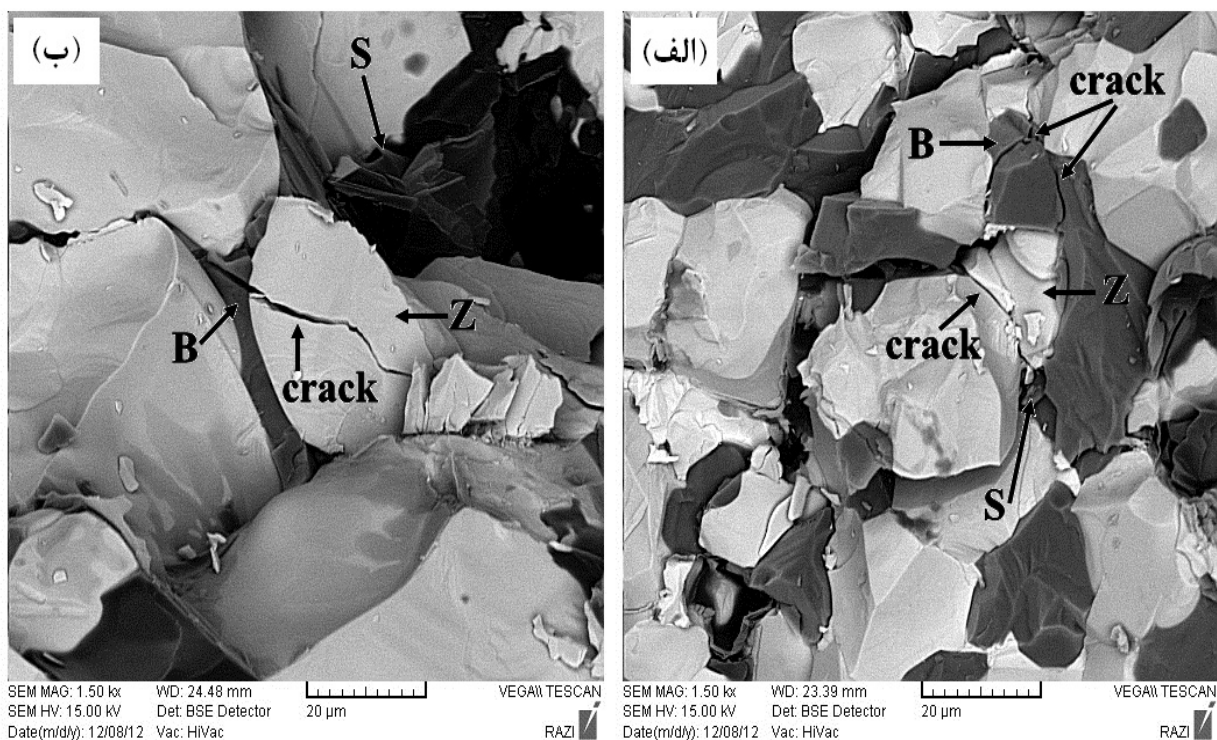
شکل ۷- تصویر سطح شکست نمونه ZSmMH تفجوشی شده در دمای: (الف)  $210^{\circ}\text{C}$  و (ب)  $215^{\circ}\text{C}$

SiC را بشکنند و دوم آنکه ترک در اثر برخورد با ذرات SiC، آنها را دور بزنند [۱۴]. در حالت اول، ترک باید انرژی بسیار

متقابل ذرات SiC و ترک توجیه کرد. در برخورد ترک با ذرات SiC دو حالت ممکن است رخ دهد. اول آن که ترک ذرات



شکل ۸- تصویر سطح شکست نمونه ZSnBH تفجوشی شده در دمای: (الف) 2100°C و (ب) 2150°C



شکل ۹- تصویر سطح شکست نمونه ZSmBH تفجوشی شده در دمای: (الف) 2100°C و (ب) 2150°C

زیادی داشته باشد. در نتیجه شکست از نوع درون دانه‌ای خواهد بود که این امر منجر به کاهش استحکام می‌شود. با توجه به تصاویر SEM، این نوع شکست به ندرت در نمونه‌های حاوی نانو ذرات SiC رخ داده است. در حالت دوم، ترک انرژی کافی برای شکست ذرات SiC را ندارد و در نتیجه یا وارد مرز دانه می‌شود و دانه را دور می‌زند یا در اثر برخورد با ذرات SiC متوقف می‌شود. این حالت شکست که به شکست بین دانه‌ای مشهور است، منجر به افزایش استحکام کامپوزیت می‌شود که در تصاویر SEM نمونه‌های حاوی نانو ذرات SiC مشاهده می‌شود. به عبارت بهتر با بررسی تصاویر SEM مشخص می‌شود که در نمونه‌های حاوی ذرات SiC نانو، ترک به ندرت باعث شکسته شدن دانه‌ها شده است یعنی شکست درون دانه‌ای در این نمونه‌ها چندان دیده نمی‌شود، اما در مورد نمونه‌های حاوی ذرات SiC میکرون، شکست معمولاً از نوع درون دانه‌ای بوده (شکل‌های (۷) و (۹))، به همین دلیل استحکام این نمونه‌ها نسبت به نمونه‌های حاوی نانو ذرات SiC کم‌تر است. البته همان‌طور که در شکل‌های (۶) و (۸) دیده می‌شود در نمونه‌های حاوی نانو ذرات SiC نیز، پیش‌روی ترک از درون دانه‌ها اتفاق افتاده است، اما بلافاصله پس از رسیدن به ذرات SiC نانو متوقف شده است. نکته دیگری که در تصاویر سطح شکست مشاهده می‌شود، میزان کنده شدن<sup>۱۸</sup> دانه‌ها در اثر اعمال تنش بسیار اندک است که این مسئله بیان‌گر انجام کامل فرایند تف‌جوشی و در نتیجه به وجود آمدن فصل مشترک با کیفیت مناسب در نمونه‌های حاوی نانو ذرات SiC است [۱۵ و ۱۶]. گبو<sup>۱۹</sup> [۱۱] نیز در تحقیقات خود نشان داده است که با کاهش اندازه ذرات SiC میزان کنده شدن دانه‌ها به شدت کاهش می‌یابد که این موضوع منجر به افزایش استحکام کامپوزیت می‌شود، اما در عوض چقرمگی شکست آن را کاهش می‌دهد.

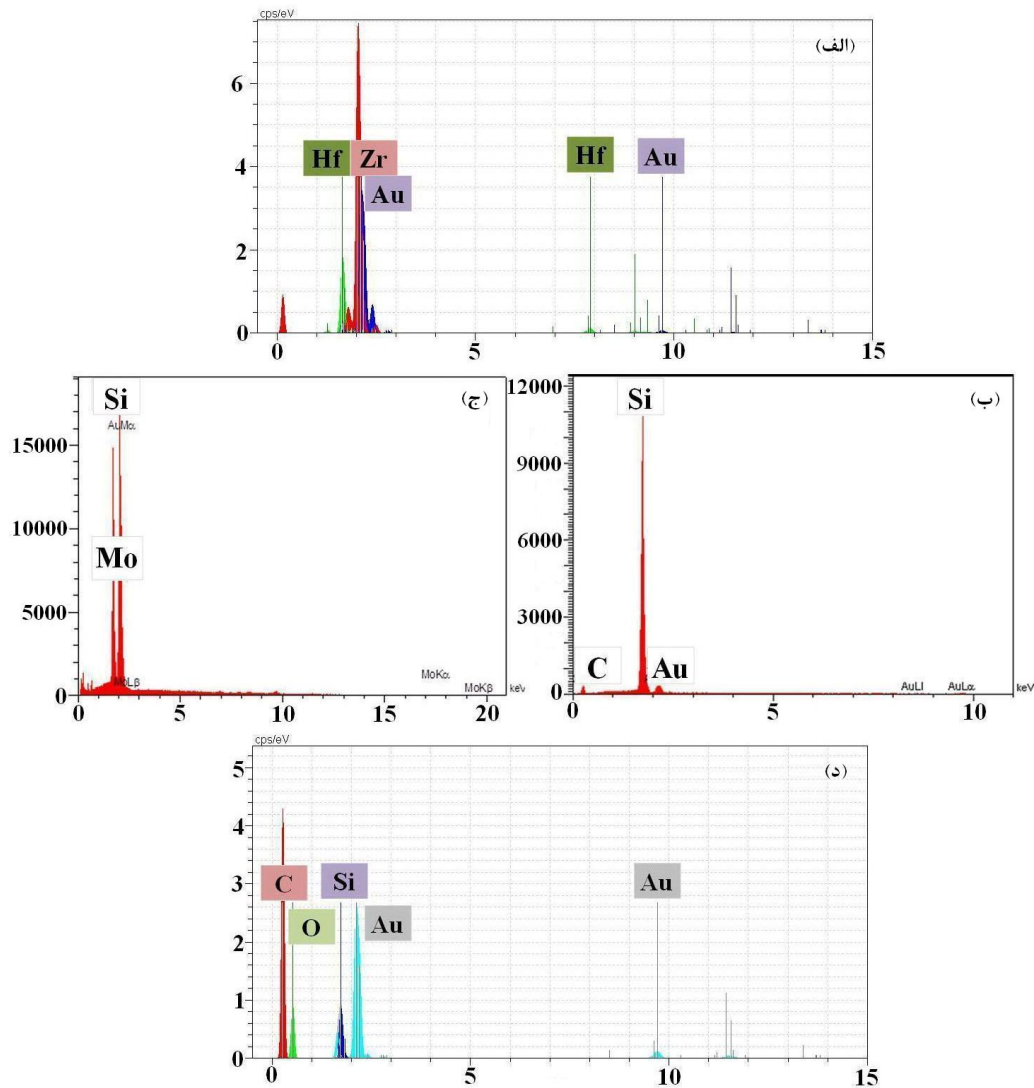
همان‌طور که در نمودارهای ارائه شده در شکل‌های (۴) و (۵) مشاهده می‌شود، استحکام نمونه‌ها (صرف نظر از این‌که ذرات SiC در محدوده میکرون یا نانو باشند) در

دمای  $2150^{\circ}\text{C}$  بیش‌تر است. این مسئله بیان‌گر بهبود فرایند تف‌جوشی در دمای  $2150^{\circ}\text{C}$  است. به عبارت دیگر، با مقایسه ریزساختار نمونه‌های تف‌جوشی شده در دو دمای  $2100^{\circ}\text{C}$  و  $2150^{\circ}\text{C}$  مشاهده می‌شود که در نمونه‌های تف‌جوشی شده در دمای  $2150^{\circ}\text{C}$  مرز دانه‌ها از حالت مستقیم و گوشه دار خارج می‌شود و تقریباً به صورت منحنی شکل در آمده‌اند که این بیان‌گر پیشرفت فرایند تف‌جوشی در این نمونه‌ها است. اما در مورد نمونه‌های تف‌جوشی شده در دمای  $2100^{\circ}\text{C}$  مرز دانه‌ها حتی پس از فرایند تف‌جوشی به شکل خط راست و مستقیم است و گوشه‌های نوک تیز در محل برخورد دانه‌ها مشاهده می‌شود.

### ۳-۲-۲- بررسی تأثیر فاز تقویت‌کننده $\text{B}_4\text{C}$

بر اساس نتایج به دست آمده در این پژوهش، کامپوزیت‌های  $\text{ZrB}_2\text{-HfB}_2\text{-B}_4\text{C-SiC}$  (چه در مقیاس نانو و چه در مقیاس میکرون) خواص مکانیکی کم‌تری نسبت به کامپوزیت‌های  $\text{ZrB}_2\text{-HfB}_2\text{-MoSi}_2\text{-SiC}$  دارند، به طوری که نمونه  $\text{ZSmbH}$  کم‌ترین استحکام و مدول را در مقایسه با سایر نمونه‌ها داراست. در مورد این کامپوزیت‌ها اگرچه حضور ذرات SiC نانو باعث ارتقاء خواص مکانیکی در مقایسه با نمونه‌های حاوی ذرات SiC میکرون شده است، اما حتی نمونه‌هایی که دارای نانوذرات SiC هستند نیز استحکام و مدول کم‌تری نسبت به نمونه‌های  $\text{ZrB}_2\text{-HfB}_2\text{-MoSi}_2\text{-SiC}$  دارند. این موضوع را می‌توان با بررسی تفاوت تأثیرات افزودنی‌های  $\text{MoSi}_2$  و  $\text{B}_4\text{C}$  بر فرایند تف‌جوشی و فشرده‌سازی کامپوزیت‌های بر پایه  $\text{ZrB}_2$  توجیه کرد. طبق بررسی‌های انجام شده افزودنی  $\text{MoSi}_2$  نسبت به  $\text{B}_4\text{C}$  به طور مؤثرتری باعث بهبود فرایند چگالش کامپوزیت‌های بر پایه  $\text{ZrB}_2$  می‌شود. به طوری که چگالی نمونه‌های حاوی  $\text{MoSi}_2$  نسبت به نمونه‌های حاوی ذرات  $\text{B}_4\text{C}$  بیش‌تر بوده اما درصد تخلخل آن کم‌تر و اندازه دانه‌های آن کوچک‌تر است [۱۱]. از آنجایی که استحکام کامپوزیت‌های بر پایه  $\text{ZrB}_2$  به شدت وابسته به اندازه دانه‌ها است [۱۴]، بنابراین چون در نمونه‌های حاوی  $\text{MoSi}_2$  اندازه دانه‌ها کوچک‌تر است، پس خواص





شکل ۱۰- آنالیز از EDS از الف (ZrB<sub>2</sub>)؛ ب (SiC)؛ ج (MoSi<sub>2</sub>)؛ و د (B<sub>4</sub>C)

برخوردار است بنابراین مدول آن نیز بیشتر خواهد بود. درست مانند نتایج به دست آمده در مورد کامپوزیت ZrB<sub>2</sub>-HfB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub>-SiC در این جا نیز استحکام و مدول الاستیک نمونه‌های تفجوشی شده در دمای ۲۱۵۰°C بیشتر است که نشان‌دهنده بهبود عملیات تفجوشی در این دماست. در واقع در نمونه‌های حاوی نانوذرات SiC، تجمع نانو ذرات در مرزخانه‌ها مانع رشد دانه در دمای ۲۱۵۰°C شده، بنابراین استحکام را افزایش می‌دهد. به عبارت بهتر حضور نانو ذرات، تحرک پذیری مرزخانه‌ها را کاهش می‌دهند. ذرات SiC نانو با ممانعت کردن از حرکت مرزخانه‌ها از رشد دانه‌های زمینه

مکانیکی آن نیز بهتر خواهد بود. بررسی‌های انجام شده توسط گیو [۱۱] نیز نشان می‌دهد که کامپوزیت ZrB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub> نسبت به کامپوزیت ZrB<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>C خواص مکانیکی بهتری دارد. از طرف دیگر، همان‌طور که قبلاً اشاره شد، میزان کنده شدن دانه‌ها در نمونه‌های حاوی ذرات MoSi<sub>2</sub> کم‌تر از نمونه‌های حاوی B<sub>4</sub>C است که این نشان‌دهنده کیفیت بهتر فصل مشترک در کامپوزیت ZrB<sub>2</sub>-HfB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub>-SiC است. از آنجایی که شرایط فصل مشترک تأثیری شدیدی بر مدول الاستیک دارد [۱۱]، بنابراین می‌توان نتیجه گرفت در نمونه ZrB<sub>2</sub>-HfB<sub>2</sub>-MoSi<sub>2</sub>-SiC چون فصل مشترک از کیفیت بالاتری

افتاده است. اما در مورد نمونه‌های حاوی نانو ذرات SiC ترک با رسیدن به این ذرات متوقف شده است که در شکل (۸-الف) قابل مشاهده است.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق کامپوزیت  $ZrB_2-HfB_2$  به روش تف‌جوشی بدون فشار تولید شد. از پودرهای SiC نانو و میکرون،  $MoSi_2$  و  $B_4C$  نیز به عنوان تقویت‌کننده استفاده شد. نتایج حاصل از آزمون استحکام خمشی نشان می‌دهند که نمونه حاوی ذرات  $MoSi_2$  و SiC نانو تف‌جوشی شده در دمای  $2150^{\circ}C$  بیش‌ترین میزان استحکام و مدول را دارند. دلایل اصلی این مسئله بهبود فرایند تف‌جوشی در دمای  $2150^{\circ}C$  و حضور نانو ذرات SiC است. از طرف دیگر، در نمونه‌های حاوی ذرات SiC نانو، ترک به ندرت باعث شکسته شدن دانه‌های  $ZrB_2$  شده است (شکست درون دانه‌ای در این نمونه‌ها چندان دیده نمی‌شود). بنابراین مشخص می‌شود که شکست در این نمونه‌ها بیش‌تر از نوع بین دانه‌ای است. علاوه بر این، تصاویر سطح شکست نمونه‌های حاوی ذرات SiC میکرون نشان می‌دهد که نحوه شکست در این نمونه‌ها از نوع درون دانه‌ای است که کم‌تر بودن استحکام این نمونه‌ها را تأیید می‌کند.

جلوگیری می‌کند و موجب افزایش خواص کامپوزیت می‌شوند. شکل (۹) حضور نانو ذرات SiC در مرز دانه‌های زمینه را نشان می‌دهد. این نتایج دقیقاً منطبق بر نتایج به دست آمده توسط ژو<sup>۲۰</sup> و رضایی [۱۱] است. آن‌ها در تحقیقات خود به بررسی تأثیرات ریز ساختار و اندازه دانه SiC روی استحکام خمشی در دمای اتاق در سرامیک‌های بر پایه  $ZrB_2$  شامل ۳۰ درصد حجمی SiC پرداخته‌اند. مشاهدات آن‌ها نیز بیان‌گر کاهش استحکام خمشی با افزایش اندازه دانه‌هاست.

در مورد ذرات  $B_4C$  باید به این مطلب نیز اشاره شود که این ذرات تأثیر چندانی بر افزایش استحکام نمونه‌ها نداشته‌اند. چراکه در هر دو حالت (نمونه‌های حاوی نانو ذرات SiC و ذرات SiC میکرون) ذرات  $B_4C$  در اثر برخورد با ترک شکسته شده، باعث توقف یا تغییر مسیر ترک نشده‌اند. این مسئله در شکل‌های (۸) و (۹) به وضوح قابل مشاهده است. با بررسی تصاویر سطح شکست کامپوزیت‌های  $ZrB_2-HfB_2-B_4C-SiC$  مشخص می‌شود که در این نمونه‌ها ترک باعث شکسته شدن دانه‌های  $ZrB_2$  شده است. به عبارت دیگر شکست در این نمونه‌ها از نوع درون دانه‌ای است. یکی از دلایل پایین بودن استحکام و مدول این کامپوزیت‌ها چه در مقیاس نانو و چه در مقیاس میکرون همین مسئله است. این موضوع در مورد نمونه‌های حاوی ذرات SiC میکرون، به طور شدیدتری اتفاق

#### واژه نامه

1. ultra high temperature ceramics (UHTCs)
2. thermal protection materials
3. very high temperature nuclear reactors (VHTRs)
4. solar absorbers
5. high-temperature concentrating solar power systems
6. nozzle throat
7. Dickerson
8. Bruno
9. diffusion bonding
10. Monteverde
11. hot press
12. electrical discharge machining (EMD)
13. Borrelli
14. finite element method (FEM)
15. Fritsch-Pulverisette5
16. scanning electron microscope (SEM)
17. densification
18. pull - out
19. Guo
20. Zhu

#### مراجع

1. Justin J.F., Jankowiak, A. "Ultra High Temperature Ceramics: Densification, Properties and Thermal Stability", *Onera journal*, Issue3, pp. 1-11, 2011.
2. Guillermet, A.F. Grimvall, G. "Phase Stability



- Properties of Transition Metal Diborides”, *American Institute of Physics Conference Proceedings*. Vol 231 pp. 423-431, 1991.
3. Clougherty E.V., Kalish D., Peters E.T., “Research and Development of Refractory Oxidation Resistant Diborides”, AFML-TR-68-190, ManLabs Inc., Cambridge, MA, 1968; Mairied Stackpoole, ELORET Corp, Moffett Field CA 94035.
  4. Johnson .S, “UHTC Concepts, Projections, Trends, and Development at NASA Ames”, NASA Ames Research Center, *Workshop UHTC-Based Hot Structures*, Capua, Italy, 2008.
  5. Pierson H.O,” *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides*”, Noyes Publications, Westwood, New Jersey, U.S.A., 1996.
  6. Silvestroni .L, Sciti .D, Esposito .L, Glaeser A.M., “Joining of Ultra-Refractory Carbides”, *Journal of European Ceramic Society*. Vol. 32, pp. 4469–4479, 2012.
  7. Salvatore T.B, Christopher A.K, Yazdan P.M, Sanjay B.P, Jerome Paul P.W, Deborah I.Y, Zegarski J, “Net Molded Tantalum Carbide Rocket Nozzle Throat”, United States Patent, 2003.
  8. Dickerson M. B, Wurm P. J, Schorr J. R, Hoffman W. P, Wapner P. G, Sandhage K. H, “Near Net-Shape, Ultra-High Melting, Recession-Resistant ZrC/W-Based Rocket Nozzle Liners via the Displacive Compensation of Porosity (DCP) Method”, *Journal of Materials Science*. Vol 39 pp. 6005 – 6015, 2004.
  9. Monteverde .F, Bellosi .A, Scatteia L, “Processing and Properties of Ultra-High Temperature Ceramics for Space Applications”, *Materials Science & Engineering*. A 485: 415–421, 2008.
  10. Borrellia R., Riccio A., Tescione D., Gardi R., Marino G., “Thermo-Structural Behaviour of an UHTC Made Nose Cap of a Reentry Vehicle”, *Aerospace Science and Technology*, Vol.9, pp. 151–160, 2005.
  11. Guo S. Q., “Densification of ZrB<sub>2</sub>-Based Composites and Their Mechanical and Physical Properties: A Review”, *Journal of European Ceramic Society*., Vol. 29, pp. 995-1011, 2009.
  12. Zhang S. C., Hilmas G. E., Fahrenholtz W. G., “Pressureless Densification of Zirconium Diboride with Boron Carbide Additions”, *Journal of American Ceramic Society*., Vol. 89, pp. 1544–1550, 2006.
  13. Monteverde F., Bellosi A., Guicciardi S, “Processing and Properties of Zirconium Diboride-Based Composites” *Journal of European Ceramic Society*, Vol.22, pp. 279–288, 2002.
  14. Hu P., Wang Z., “Flexural Strength and Fracture Behavior of ZrB<sub>2</sub>-SiC Ultra-high Temperature Ceramic Composites at 1800°C”, *Journal of European Ceramic Society*. Vol. 30, pp. 1021–1026, 2010.
  15. Zhang P., Hu P., Zhang X., Han J., Meng, S. “Processing and Characterization of ZrB<sub>2</sub>-SiC<sub>w</sub> Ultra-High Temperature Ceramics”, *Journal of Alloys and Compound*, Vol. 472, pp. 358–362, 2009.
  16. Levine S.R., Opila E.J., Halbig M.C., Kiser J.D., Singh M., Salem J.A., “Evaluation of Ultra-High Temperature Ceramics for Aeropropulsion Use” *Journal of European Ceramic Society*, Vol. 22, pp. 2757-2767, 2002