

تفجوشی بدون فشار و خواص مکانیکی و حرارتی نانوکامپوزیت ZrB₂-ZrC-SiC

ایمان فروغی و مه‌ری مشهدی*

مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک‌اشتر، تهران، ایران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۹/۶/۱۶ - دریافت نسخه نهایی: ۱۴۰۰/۱/۱۴)

چکیده - سرامیک‌های فوق دما بالا به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد، پتانسیل کافی برای کاربردهای هوافضایی، نظامی و صنعتی را دارند. یکی از این سرامیک‌ها کامپوزیت ZrB₂-SiC است که با توجه به خواص مکانیکی، حرارتی و مقاومت به اکسیداسیون عالی مورد توجه واقع شده و تحقیقات بسیاری روی آن صورت گرفته است. در این تحقیق، اثر افزودن ZrC بر رفتار تفجوشی بدون فشار، خواص مکانیکی، ریزساختاری و حرارتی نانوکامپوزیت ZrB₂-SiC مطالعه شد. در این تحقیق از پودرهای ZrC و ZrB₂ در مقیاس میکرون و پودر SiC در مقیاس نانو استفاده شد. نانوکامپوزیت‌های SiC 20vol% ZrB₂ با افزودن ۳، ۶، ۹، ۱۲ و ۱۵ درصد حجمی ZrC، به روش بدون فشار و در دمای ۲۱۰۰ درجه سانتی‌گراد تفجوشی شدند. نتایج نشان داد، افزودن ZrC موجب بهبود چگالی نسبی، سختی و چقرمگی شکست نانوکامپوزیت SiC 20vol% ZrB₂ می‌شود. بهینه خواص در نمونه حاوی ۱۲ درصد حجمی ZrC به دست آمد و چگالی نسبی، سختی و چقرمگی شکست این نمونه به ترتیب ۹۹/۰۱ درصد، ۱۶/۹۵ گیگاپاسکال و ۵/۴۳ مگاپاسکال بر جذر متر گزارش شد. تجزیه حرارتی نمونه‌ها نشان داد افزودن ZrC موجب کاهش نفوذ حرارتی این نانوکامپوزیت شده است، به طوری که بالاترین میزان نفوذ حرارتی دمای محیط برای نمونه فاقد ZrC با مقدار ۳۵/۳ میلی‌متر مربع بر ثانیه گزارش شد.

واژه‌های کلیدی: سرامیک‌های فوق دما بالا، دی بورید زیرکونیم، زیرکونیم کاربید، تفجوشی بدون فشار، نانوکامپوزیت.

Pressureless Sintering & Mechanical & Thermal Properties of ZrB₂-ZrC-SiC Nanocomposite

I. Forooghi and M. Mashhadi*

Department of Materials & Manufacturing Engineering, Malek Ashtar University of Technology, Tehran, Iran.

Abstract: Due to their unique features, Ultra-High Temperature Ceramics (UHTCs) have potential applications in aerospace, military and industry. ZrB₂-SiC composite as one of these ceramics has been at the center of researches due to its attractive mechanical, thermal and oxidation resistance. In this study, the effect of ZrC addition on pressureless sintering behavior, mechanical, microstructural and thermal properties of ZrB₂-SiC nanocomposite were investigated. For this purpose, micron-sized ZrB₂ and ZrC powders and nano-sized SiC powder were used. ZrB₂-20vol% SiC nanocomposites with addition of (3, 6, 9, 12, 15) vol% ZrC were sintered by pressureless sintering method at 2100 °C. The results showed that the addition of ZrC improved relative density, hardness and fracture toughness of ZrB₂-20vol% SiC nanocomposite. Optimum properties were obtained in a sample containing 12 vol% ZrC and the relative density, hardness and fracture toughness of this sample were reported to be

* : مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: me_mashadi@yahoo.com

99.01%, 16.95 Gpa and 5.43 Mpa.m^{0.5}, respectively. Thermal analysis of the samples showed that by adding ZrC, thermal diffusivity of this nanocomposite reduced. The highest thermal diffusivity at room temperature equaled 35.3 mm²/s and was obtained for ZS composite.

Keywords: Ultra High Temperature Ceramics, ZrB₂, ZrC, Pressureless Sintering, Nanocomposite.

۱- مقدمه

کاربید و بورید فلزات انتقالی به دلیل پیوندهای کووالانسی قوی مواد مناسبی برای کاربرد در دماهای بالا هستند [۱]. پیوندهای کووالانسی قوی در دی‌بوریدهایی نظیر HfB₂ و ZrB₂ منجر به نقطه ذوب، سختی و استحکام بالای این مواد شده است. انرژی آزاد منفی تشکیل بالای این مواد باعث شده تا پایداری شیمیایی و حرارتی آنها زیاد باشد. در مقایسه با کاربیدها و نیتريد‌ها، بوریدها تمایل بسیاری به انتقال حرارت دارند که این امر منجر به افزایش مقاومت به شوک حرارتی این دسته از مواد و در نتیجه ایده آل بودن آنها برای کاربردهای دما بالا مانند سیستم‌های حفاظت دمایی، هواپیماهای فراصوت و کاربردهای هوافضایی کرده است [۲-۴]. یکی از مهم‌ترین موارد استفاده از آنها، در کاربردهایی که تحت تنش حرارتی شدیدی هستند (مانند نازل راکت‌ها) را می‌توان نام برد. دمای سطوح داخلی قطعات نازل راکت، در کسری از ثانیه (۱۵/۰ ثانیه) تا حدود ۲۰۰۰ درجه سانتی‌گراد افزایش پیدا می‌کند، درحالی که دمای سطح خارجی هنوز در حد دمای اتاق است. این اختلاف دمایی ایجاد شده منجر به تولید تنش فشاری قسمت گرم (داخل) و تنش کششی در قسمت سرد (خارج) قطعه می‌شود. بوریدها به دلیل داشتن هدایت حرارتی زیاد می‌توانند حرارت را به سرعت منتقل کرده و بنابراین یک تعادل حرارتی در تمام سطح مقطع قطعه ایجاد کنند. به این ترتیب تنش‌های حرارتی در قطعه به شدت کاهش پیدا می‌کند.

مطالعات به‌خوبی نشان داده است که افزودن SiC در مقیاس ۱۰-۳۰ درصد حجمی به‌عنوان فاز دوم به ZrB₂ منجر به بهبود مقاومت به اکسیداسیون این ماده شده است [۵-۷]. علاوه بر این، افزودن SiC و ZrC به‌طور ویژه خواصی نظیر استحکام و چقرمگی شکست سرامیک‌های پایه ZrB₂ را به دلیل ممانعت از رشد دانه

افزایش می‌دهند [۸]. اما این سرامیک‌ها دارای نقاط ضعفی همچون قابلیت تفجوشی شدن پایین به‌علت حضور ناخالصی‌های اکسیدی نظیر اکسیدهای بور و زیرکونیم روی سطح آنها و همچنین پایین بودن تافنس شکست آنها است که این تافنس پایین موجب می‌شود تا سرامیک بدون اینکه انرژی را تا مرحله شکست در خود به میزان زیادی ذخیره کند، به‌طور ناگهانی و به‌صورت ترد بشکند و خسارت زیادی را برای صنعت به بار آورد [۹ و ۱۰]. به‌همین علت کمک تفجوشی‌هایی نظیر MoSi₂، Al₃N₄، Si₃N₄، Ni₃B₄C و به‌منظور کاهش دمای تفجوشی، بهبود چگالی و دستیابی به خواص مکانیکی مطلوب به این کامپوزیت‌ها افزوده می‌شود [۱۱ و ۱۲].

در واقع به‌دلیل اینکه خواص مکانیکی کامپوزیت، نظیر سختی و چقرمگی شکست به ریزساختار و نحوه چگال شدن اجزای کامپوزیت وابسته است، ساخت کامپوزیت‌های بر پایه ZrB₂ با ساختار همگن و چگالی بالا از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. تفجوشی کامپوزیت‌های پایه ZrB₂ اساساً به‌روش جرقه پلاسما، پرس داغ^۲ و پرس داغ واکنشی^۳ انجام می‌شود [۱۳-۱۵]. اما به‌دلیل مزایایی که روش تفجوشی بدون فشار در مقایسه با روش‌های ذکر شده دارد (قابلیت ساخت قطعه نزدیک به ابعاد نهایی، ساخت قطعات با اشکال هندسی پیچیده و کاهش هزینه ماشین‌کاری قطعات) گاهی به روش‌های دیگر ترجیح داده می‌شود [۹].

اگرچه ساخت و بررسی خواص کامپوزیت ZrB₂-SiC-ZrC به روش‌های پلاسما، پرس داغ و پرس داغ واکنشی تاکنون مطالعه شده‌اند [۱۶-۱۸]. اما به‌طور خاص اثر افزودن ZrC به نانوکامپوزیت ZrB₂-SiC به‌روش تفجوشی بدون فشار تاکنون بررسی نشده است. در تحقیق پیش رو تأثیر افزودن ZrC بر ریزساختار، خواص مکانیکی و حرارتی نانوکامپوزیت ZrB₂-20vol% SiC بررسی شده است.

جدول ۱- مشخصات مواد اولیه مورد استفاده

ماده	سطح ویژه (مترمربع بر گرم)	اندازه ذرات (میکرومتر)	کد محصول (CAS)	ناخالصی‌ها	درصد خلوص
ZrB ₂	-	D ₅₀ =۳	12045-64-6	Hf-Mg-Si-Na-Al-S-Ca	+۹۹
α-SiC	۹۰	۴۰ نانومتر	409-21-2	O-Al-Ca	+۹۹
ZrC	-	D ₅₀ =2	12082902	Hf-Si-Ti	+۹۹
MoSi ₂	-	D ₅₀ =7	76465-BG	Fe-S-Ni-Cu-Cr	۹۹/۵

جدول ۲- نامگذاری و مشخصات ترکیبات مورد نظر

نام نمونه	ZrC (vol%)	SiC (vol%)	ZrB ₂ (vol%)
ZS	۰	۲۰	۸۰
ZSZ3	۳	۲۰	۷۷
ZSZ6	۶	۲۰	۷۴
ZSZ9	۹	۲۰	۷۱
ZSZ12	۱۲	۲۰	۶۸
ZSZ15	۱۵	۲۰	۶۵

۲- مواد و روش تحقیق

به منظور ساخت کامپوزیت‌های ZrB₂-SiC-ZrC از مواد فهرست شده در جدول (۱) استفاده شد. مواد مورد استفاده از شرکت نوریکس (Nuriks) روسیه تهیه شد.

۲-۱- تجهیزات مربوط به آماده‌سازی نمونه

به منظور کاهش اندازه ذرات و ایجاد یک ترکیب همگن از دستگاه آسیای ماهواره‌ای با مدل Fritch-Pulversette5 استفاده شد. فرایند در محفظه و گلوله‌هایی از جنس ZrO₂ تثبیت شده، با سرعت چرخش ۳۰۰ دور بر دقیقه انجام گرفت. به منظور تهیه یک سوسپانسیون همگن از ذرات از دستگاه اولتراسونیک با مدل (JYD-801, Jiatuanda Technology Co. Ltd) استفاده شد. محصول خروجی از آسیا با استفاده از یک خشک‌کن Electro Warm با مدل FTK در مدت زمان چهار ساعت و دمای ۹۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد.

شکل‌دهی اولیه پودر گرانول شده توسط پرس تک‌محوره هیدرولیک با فشار ۸۰۰ مگاپاسکال و در یک قالب فولادی با قطر ۱۶ میلی‌متر انجام شد.

به منظور شناسایی فازهای تشکیل شده در حین تفجوشی (واکاوی فازی) از دستگاه پراش پرتو ایکس^۴ با مدل Siemens D500, Germany و با استفاده از فیلتر نیکل و کاتد مس K_α در آمپراژ ۳۰ میلی‌آمپر و میزان ولتاژ ۴۰ کیلوولت استفاده شد.

برای بررسی اثر افزودن ZrC بر ریزساختار و خواص نانوکامپوزیت ZrB₂-SiC کامپوزیت‌های حاوی مقدار ثابت ۲۰ درصد حجمی نانوپودر SiC و مقادیر ۳، ۶، ۹، ۱۲ و ۱۵ درصد حجمی ZrC آماده شد. بررسی‌ها نشان داده است که نانوکامپوزیت SiC 20 vol% ZrB₂ دارای خواص بهینه مکانیکی و ریزساختاری است [۱۹-۲۱]. جدول (۲) نام نمونه‌ها و درصد هر یک از افزودنی‌های موجود در ترکیب آنها را نشان می‌دهد.

$$\pi_a = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \times 100 \quad (2)$$

که در آن π_a درصد تخلخل ظاهری، ρ_b چگالی بالک نمونه برحسب گرم بر سانتی متر مکعب، m_1 جرم نمونه در هوای آزاد برحسب گرم، m_2 وزن نمونه در حالت غوطه‌وری برحسب گرم، m_3 وزن اشباع نمونه برحسب گرم، ρ_{liq} چگالی مایع گرم بر سانتی متر مکعب مورد استفاده است.

به منظور بررسی ریزساختار، سطح مقطع نمونه‌ها پولیش شد. شناسایی ریزساختار با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)^۵ از نوع الکترون برگشتی (BSE)^۶ انجام گرفت. واکاوی شیمیایی کل سطح مقطع نیز به وسیله طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس (EDS)^۷ انجام شد و اندازه دانه در تصاویر به وسیله نرم‌افزار Image Tool با محاسبه متوسط ۵۰ دانه برای هر نمونه انجام شد.

سختی نمونه‌ها مطابق با استاندارد ASTM C1327 تحت بار دو کیلوگرم و مدت زمان بارگذاری ۱۰ ثانیه اندازه‌گیری شد. در این آزمون دستگاه از یک نافذ هرمی با قاعده مربع تشکیل شده که زاویه رأس آن بین دو صفحه مقابل ۱۳۶ درجه است. مقادیر سختی در واحد نیرو بر سطح اثر نافذ بیان می‌شود. در نتیجه شکل نافذ، اثر آن روی سطح یک مربع است. طول قطر مربع توسط میکروسکوپی که به دستگاه متصل شده و دارای یک میکرومتر چشمی و یک خط‌کش متحرک است، اندازه‌گیری شد. معمولاً جدول‌هایی وجود دارند که قطر مربع را به سختی ویکرز^۸ (HV) تبدیل می‌کنند.

چقرمگی شکست با دستگاه سختی‌سنجی ویکرز تحت بارگذاری ۳۰ کیلوگرم اندازه‌گیری شد. بدین ترتیب که با اعمال بار مکانیکی، ترک‌هایی روی سطح نمونه ایجاد شد. طول ترک‌های شعاعی 2C به وسیله میکروسکوپ نوری اندازه‌گیری شد. با استفاده از رابطه (۳) می‌توان میزان چقرمگی شکست را محاسبه کرد [۲۲].

$$K_{IC} = 0.073 \left(\frac{P}{C^{1.5}} \right) \quad (3)$$

در این رابطه P نیرو برحسب نیوتن و C نصف طول ترک برحسب میلی‌متر است.

اندازه‌گیری نفوذ حرارتی نمونه‌ها از تکنیک نانوفلاش

برای دست‌یابی به حداکثر تراکم در مرحله شکل‌دهی، پودر خشک شده توسط الک مش ۶۰ گرانوله شد و سپس پودر گرانول شده تحت یک فشار تک‌محوره به میزان ۸۰ مگاپاسکال به شکل قرص‌هایی با قطر ۱۶ و ارتفاع پنج میلی‌متر شکل‌دهی شد.

پس از آماده‌سازی نمونه‌ها، عملیات حرارتی آنها در دو مرحله پیرولیز و تفجوشی انجام گرفت. فرایند پیرولیز در یک کوره لوله‌ای تحت اتمسفر آرگون به مدت دو ساعت و در دمای ۹۵۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. سپس فرایند تفجوشی بدون فشار در یک کوره القایی در دمای ۲۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت تحت گاز آرگون انجام شد.

چگالی بالک نمونه‌ها به روش ارشمیدس مطابق با استاندارد ASTM C 373-88 و چگالی تئوری با استفاده از قانون مخلوط‌ها تعیین شد. از تقسیم چگالی بالک به چگالی تئوری، چگالی نسبی به دست آمد. روش ارشمیدس به منظور تعیین چگالی و میزان تخلخل نمونه‌های تفجوشی شده به کار می‌رود. به منظور انجام آزمون، حداقل تعداد سه نمونه با ابعاد و شکل یکسان آماده شد. نمونه‌ها باید عاری از هرگونه عیب و ترک باشند. ابتدا نمونه‌ها در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت خشک شدند. سپس نمونه‌های داغ درون دسیکاتور قرار داده شد تا بدون جذب رطوبت هوا تا دمای محیط سرد شوند. وزن خشک نمونه‌ها پس از سرد شدن با دقت ۰/۰۱ گرم اندازه‌گیری شد. نمونه‌های خشک به وسیله یک حلقه و سبد به صورت معلق داخل بشر حاوی آب مقطر قرار داده شد، سپس بشر حاوی نمونه داخل گرمکن قرار گرفت و به مدت پنج ساعت جوشید تا آب به‌طور کامل درون تخلخل‌ها نفوذ کند. بعد از پنج ساعت نمونه‌ها به مدت زمان ۲۴ ساعت به صورت معلق درون آب قرار گرفت. سپس وزن غوطه‌وری نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. پس از خارج کردن نمونه‌ها از آب، سطح آنها توسط پارچه نخی خشک شد. نمونه خشک شده درون ترازوی محفظه‌دار قرار داده شد و وزن اشباع آن اندازه‌گیری شد. محاسبات با استفاده از روابط (۱) و (۲) انجام شد.

$$\rho_b = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \times \rho_{liq} \quad (1)$$

محبوس شدن تخلخلها در مرز دانه‌ها ممانعت به‌عمل آمده و ساختار با افزایش ZrC چگال‌تر می‌شود.

در نمونه ZSZ15 روند کاهش تخلخل متوقف شده و تخلخل این نمونه اندکی از نمونه ZSZ12 بیشتر است. با توجه به تشکیل فازهای جدید احتمالی (Zr,Si) که در واکاوی فازی مشاهده می‌شود و احتمالاً اختلال در روند چگال شدن، این افزایش تخلخل می‌تواند قابل توجه باشد.

اندازه دانه در تصاویر به‌وسیله نرم‌افزار Image Tool با محاسبه متوسط ۵۰ دانه برای هر نمونه انجام گرفت. نمونه ZS عاری از فاز ZrC دارای بیشترین میانگین اندازه دانه در حدود ۱۳/۷ میکرومتر و نمونه ZSZ12 دارای کمترین میانگین اندازه دانه در حدود هشت میکرومتر بود.

۳-۲- واکاوی طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس نمونه‌ها

با توجه به شناسایی فازها توسط واکاوی فازی در واکاوی شیمیایی فازهای نام‌گذاری شده در شکل (۲) به تفکیک در شکل (۳) آورده شده است. همان‌طور که از شکل (۴) مشخص است عناصر موجود در طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس عناصر Zr، سیلیسیوم، کربن و اکسیژن را نشان می‌دهد. حضور اکسیژن احتمالاً ناشی از اکسید سطحی پودرها و ناخالصی‌های موجود در آنهاست.

۳-۳- اثر افزودن ZrC بر خواص فیزیکی کامپوزیت

ZrB₂-20vol% SiC

در جدول (۳) مقادیر درصد انقباض حجمی نمونه‌های تفجوشی شده در دمای ۲۱۰۰ درجه سانتی‌گراد آورده شده است.

تأثیر کاربرد زیرکونیم بر تفجوشی با دو مکانیزم قابل توجه است: الف) پایدارسازی فاز جدید که در آن چگال تفجوشی متناسب با افزودن کاربرد زیرکونیم افزایش می‌یابد و از رشد دانه در مراحل میانی تفجوشی جلوگیری می‌کند، ب) افزودن کاربرد زیرکونیم انرژی فعال‌کننده تفجوشی را کاهش داده و باعث کاهش دمای تفجوشی، کوتاه‌تر شدن زمان تفجوشی یا بهبود ویژگی‌ها می‌شوند.

(LFA447/2-4N) و با استفاده از دستگاه (NETZSCH- Geratebau GmbH, Postfach, Germany) انجام شد.

در این تکنیک منبع فلاش یک لامپ فلاش زنون است که در محدوده طول موج ۲-۱۵ میکرومتر کار می‌کند. نمونه‌ها ابتدا به‌منظور افزایش جذب انرژی پرتو زنون توسط اسپری گرافیت کلونیدی پوشش داده می‌شوند. سپس با اعمال تابش پرتو در محیط خلأ و افزایش دما، نفوذ حرارتی در دماهای مختلف توسط آشکارساز ثبت می‌شود.

۳- نتایج و بحث

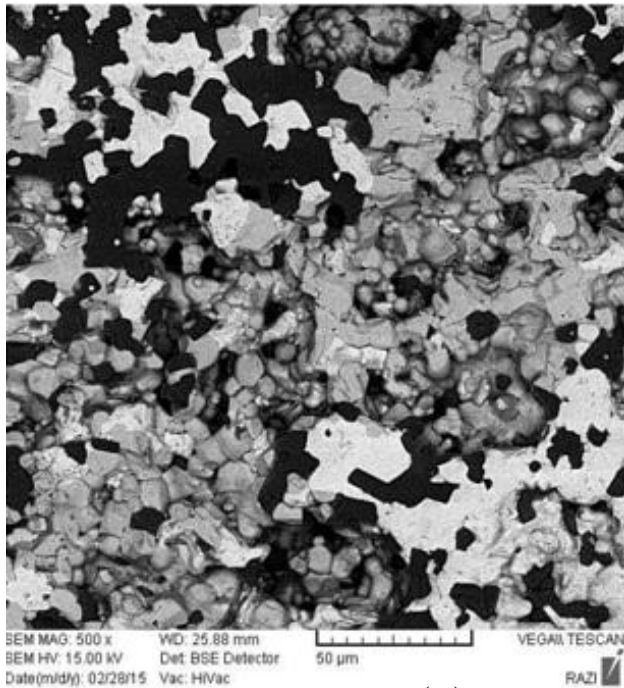
۳-۱- اثر افزودن ZrC بر ریزساختار کامپوزیت

ZrB₂-20 vol% SiC

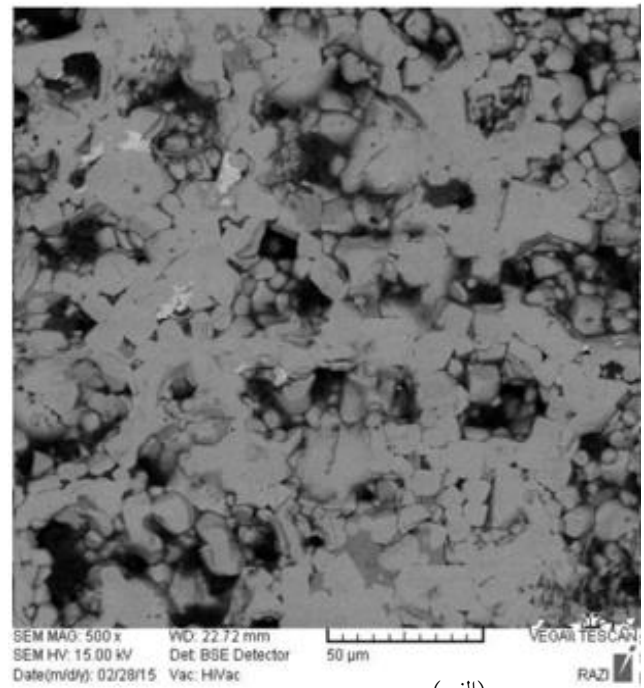
در شکل (۱) تصاویر میکروسکوپی الکترونی برگشتی از نمونه‌ها آورده شده است

در این تصاویر چهار فاز به رنگ‌های سیاه، خاکستری تیره، خاکستری روشن و سفید مشاهده می‌شود، که به ترتیب فاز سیاه (SiC)، فاز خاکستری تیره (ZrB₂)، فاز خاکستری روشن (ZrC) و سفید کاربرد تنگستن (ناشی از ناخالصی پودر ZrB₂ اولیه). به دلیل اختلاف کم چگالی ZrC و ZrB₂ تمایز این دو فاز در تصاویر میکروسکوپی الکترونی به‌سختی قابل رؤیت است. با توجه به تصاویر درصد تخلخل نمونه‌ها با افزایش ZrC در حال کاهش است. مطابق تصاویر شکل (۱) با افزودن ZrC به نانوکامپوزیت ZrB₂-SiC از رشد دانه‌های ZrB₂ جلوگیری شده است. با افزایش ZrC ساختار از نظر اندازه دانه همگن‌تر شده و تشکیل دانه‌های ریز و همگن در واقع نیرو محرکه ساختار را برای چگال‌تر شدن افزایش می‌دهد [۲۳].

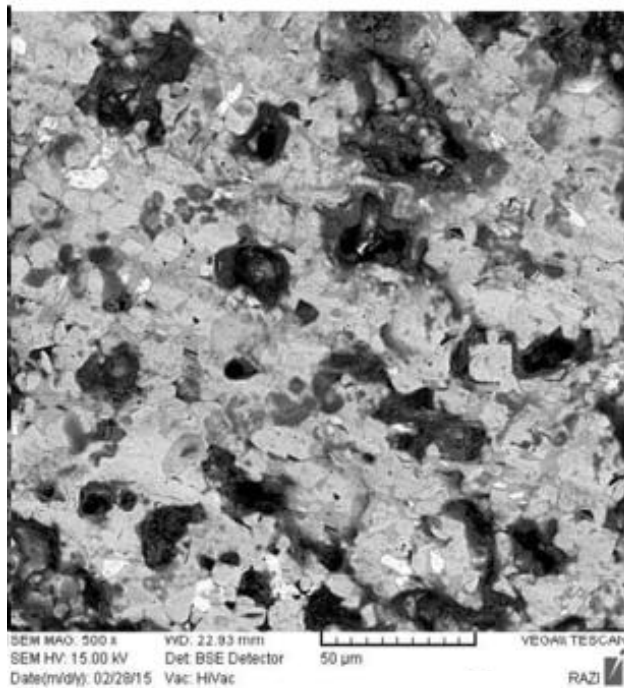
همان‌طور که در تصویر مربوط به نمونه ZS مشاهده می‌شود به دلیل عدم حضور فاز ZrC و به تبع آن رشد سریع دانه‌های ZrB₂ در دماهای بالا، تخلخل‌ها بین مرز دانه‌ها محبوس شده و این تخلخل‌ها از نظر مورفولوژی نسبت به نمونه‌های حاوی ZrC بزرگ‌تر و بیشتر هستند. در واقع با افزودن ZrC به نانوکامپوزیت ZrB₂-SiC از رشد دانه‌های فاز زمینه در دمای بالا و به تبع آن



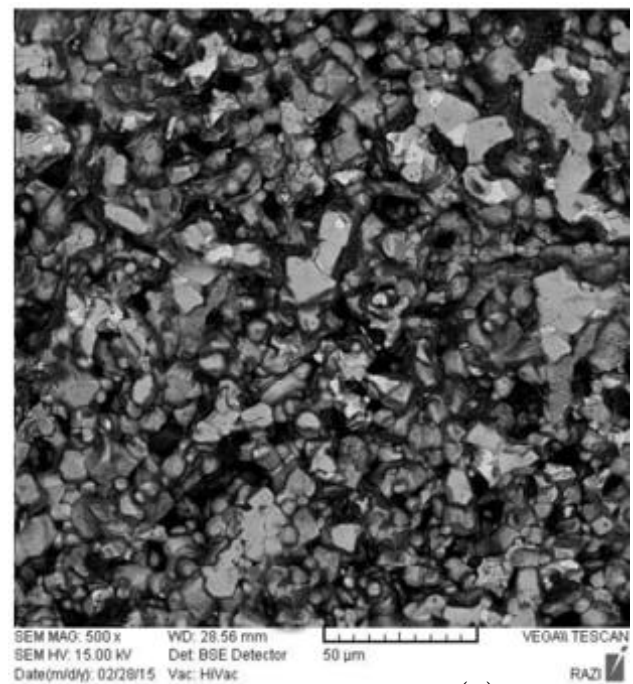
(ب)



(الف)



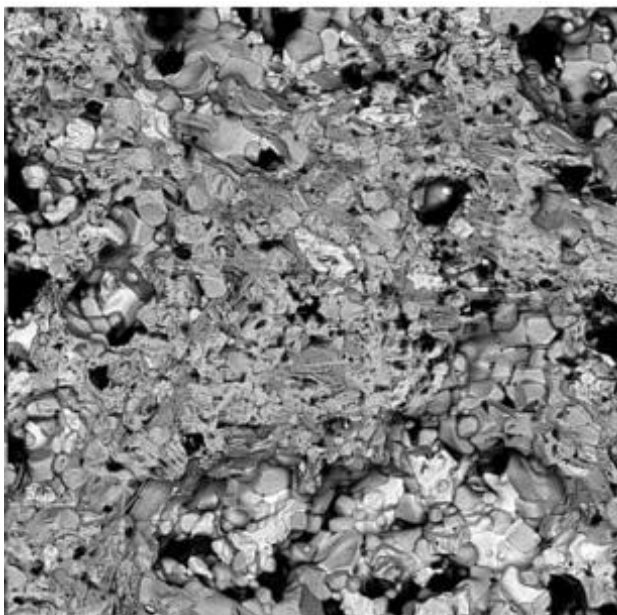
(د)



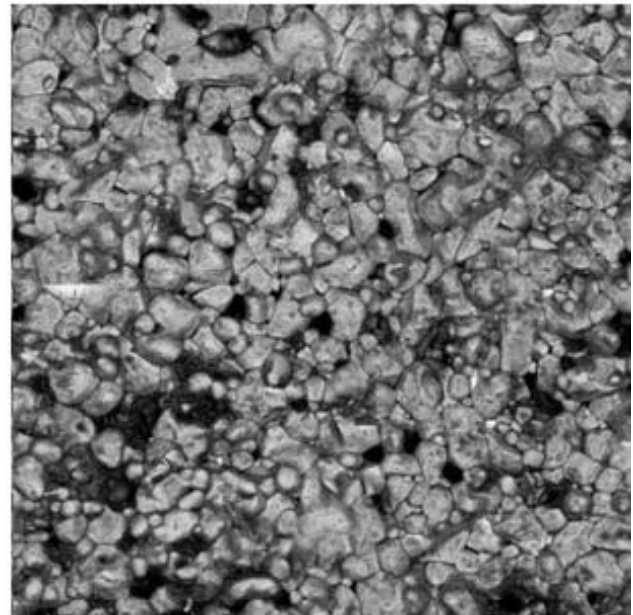
(ج)

شکل ۱- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی از نوع الکترون برگشتی نمونه‌های:

(الف) ZS، (ب) ZSZ3، (ج) ZSZ6، (د) ZSZ9، (ه) ZSZ12 و (و) ZSZ15

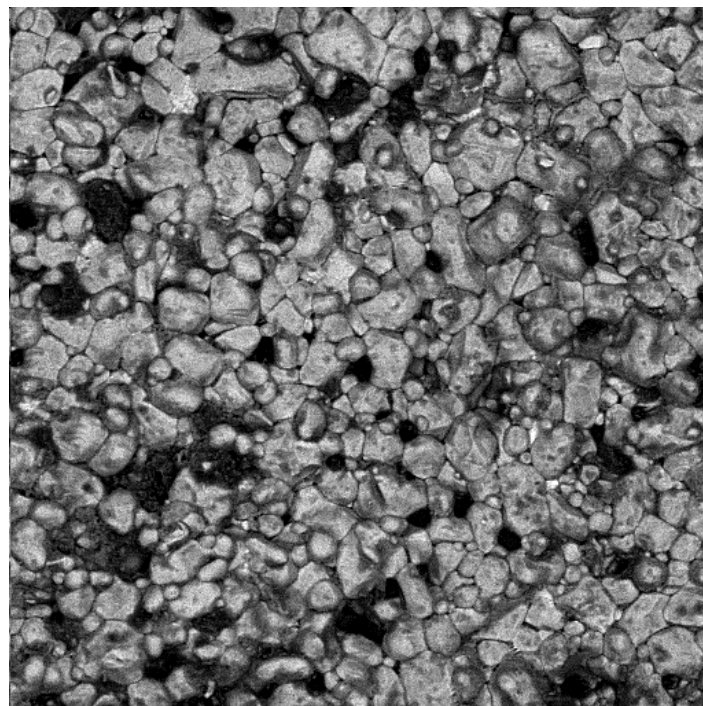


(و)

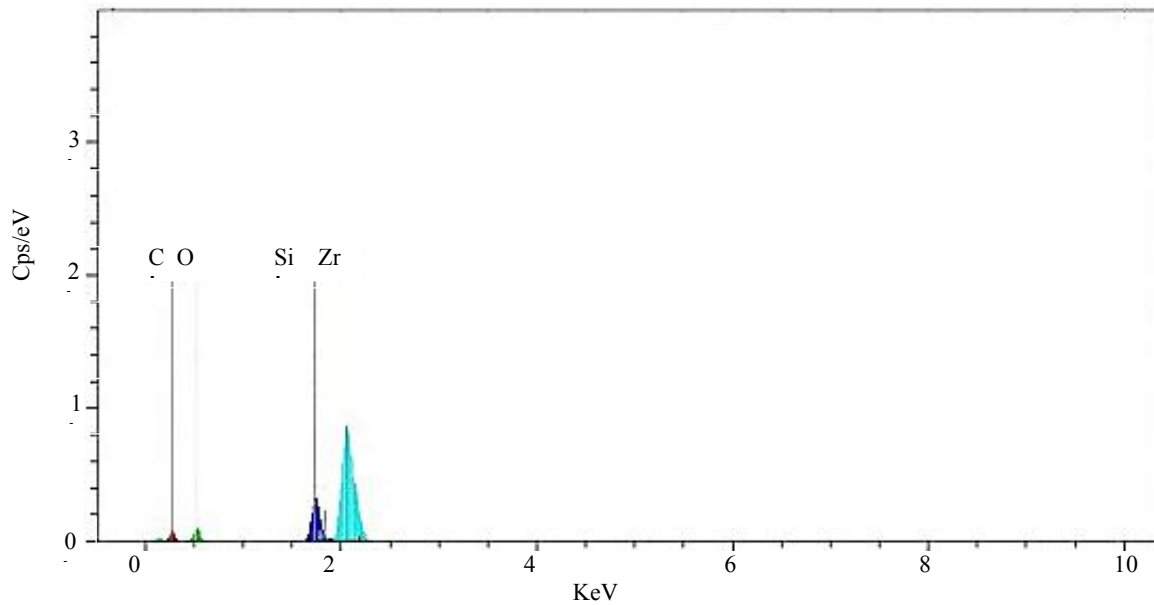


(هـ)

ادامه شکل ۱-



شکل ۲- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نمونه ZSZ12 به همراه واکاوی شیمیایی فازهای مختلف



شکل ۳- واکاوی شیمیایی کلی پراش انرژی پرتو ایکس نمونه ZSZ12

جدول ۳- مقادیر درصد انقباض نمونه‌های تفجوشی شده

نمونه	درصد انقباض حجمی
ZS	۳۰/۱
ZSZ3	۳۵/۶
ZSZ6	۳۷/۳
ZSZ9	۳۹/۱
ZSZ12	۴۰/۲
ZSZ15	۳۸/۳

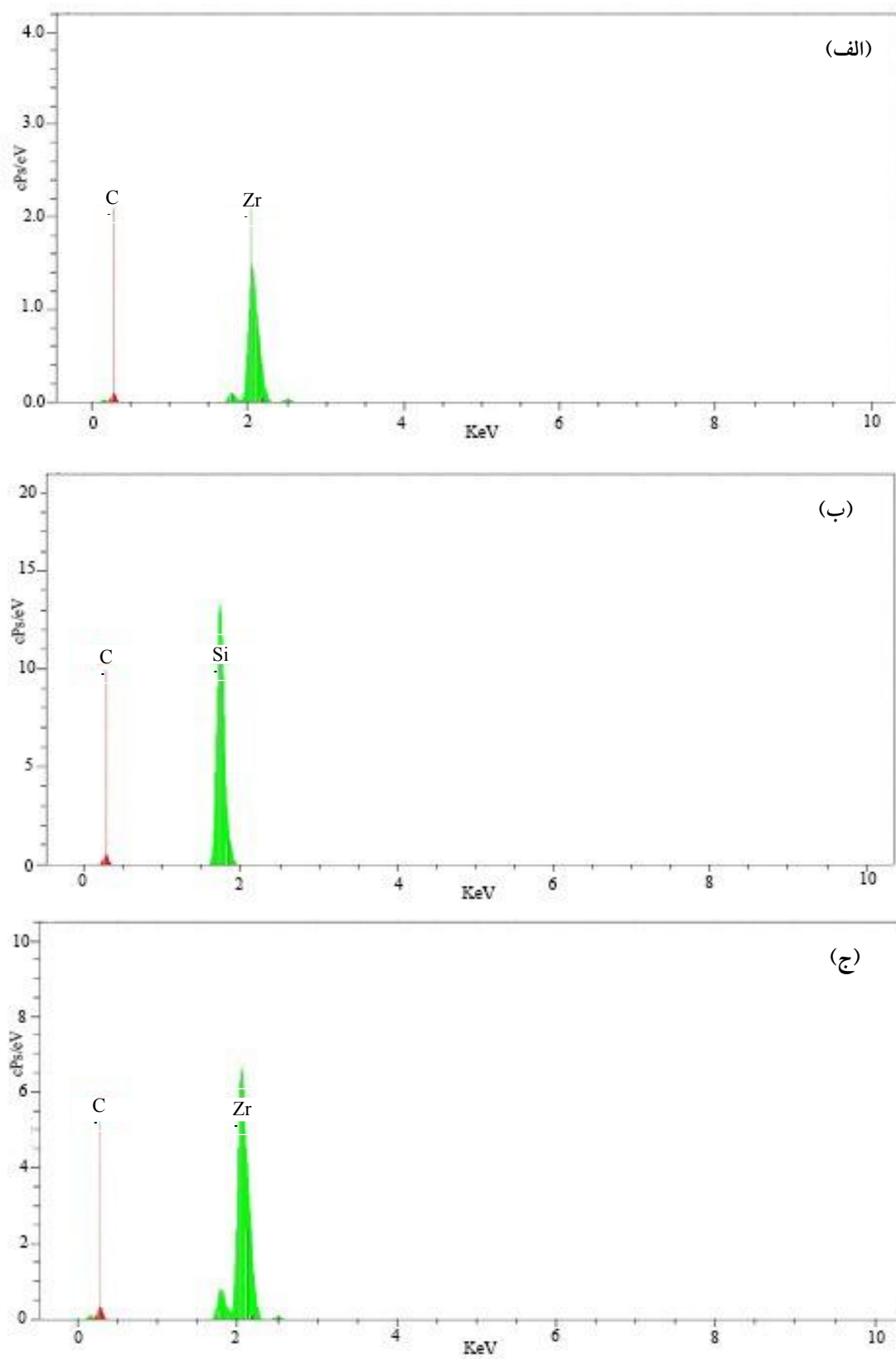
ظاهری نمونه‌ها آورده شده است.

با توجه به جدول (۴) چگالی نسبی و تخلخل نمونه ZS به ترتیب ۹۷/۱۸ درصد و ۱/۲ درصد گزارش شده است. که تقریباً با مطالعات قبلی مشهدی و همکاران مشابه است [۲۶]. از مقایسه نتایج جدول‌های (۳) و (۴) مشاهده می‌شود که چگالی و درصد انقباض با هم در ارتباط مستقیم هستند. درصد انقباض معیاری از انجام فرایند تفجوشی است که هرچقدر افزایش یابد، بیانگر این نکته است که تفجوشی بهتر صورت گرفته است. عملیات تفجوشی سبب حذف تخلخل و در نتیجه افزایش چگالی می‌شود.

کاربرد زیرکونیم با لایه‌های اکسید که همواره بر سطح مواد تشکیل می‌شود (SiO_2 , ZrO_2 , B_2O_3) واکنش می‌دهد و سطح را برای تفجوشی آماده می‌کند.

با توجه به جدول (۳) مشاهده می‌شود که با افزایش ZrC انقباض نمونه‌ها بیشتر شده و این روند با توجه به اثر مثبت ZrC بر رفتار تفجوشی کامپوزیت‌های بر پایه ZrB_2 منطقی به نظر می‌رسد [۲۴] و [۲۵]. البته در نمونه ZSZ15 انقباض کمتر شده است که با توجه به نتایج واکاوی فازی می‌تواند مربوط به تشکیل فاز جدید در این نمونه باشد.

در جدول (۴) مقادیر چگالی نسبی و نیز درصد تخلخل



شکل ۴- واکاوی شیمیایی فازهای تشکیل شده در نمونه ZSZ12: الف) ZrC, ب) ZrB₂ و ج) SiC

جدول ۴- مقادیر چگالی نسبی و درصد تخلخل نمونه‌های تفجوشی شده

نمونه	درصد چگالی نسبی	درصد تخلخل ظاهری
ZS	۹۷/۱۸	۱/۲
ZSZ3	۹۸	۱
ZSZ6	۹۸/۵	۰/۹۲
ZSZ9	۹۸/۹۱	۰/۸۳
ZSZ12	۹۹/۰۱	۰/۵
ZSZ15	۹۸/۵	۰/۷

جدول ۵- مقادیر سختی ویکرز و چقرمگی شکست نمونه‌های تفجوشی شده

نمونه	چقرمگی شکست (مگا پاسکال بر جذر متر)	سختی ویکرز (گیگاپاسکال)
ZS	۳/۷۸±۰/۳	۱۵/۰۶±۰/۴
ZSZ3	۳/۹۵±۰/۴	۱۵/۵۹±۰/۸
ZSZ6	۴/۲۱±۰/۳	۱۵/۹۹±۰/۴
ZSZ9	۴/۹±۰/۲	۱۶/۵±۰/۶
ZSZ12	۵/۴۳±۰/۴	۱۶/۹۵±۰/۵
ZSZ15	۵/۱۲±۰/۵	۱۷/۳±۰/۷

۳-۴- اثر افزودن ZrC بر خواص مکانیکی کامپوزیت ZrB₂-20vol% SiC

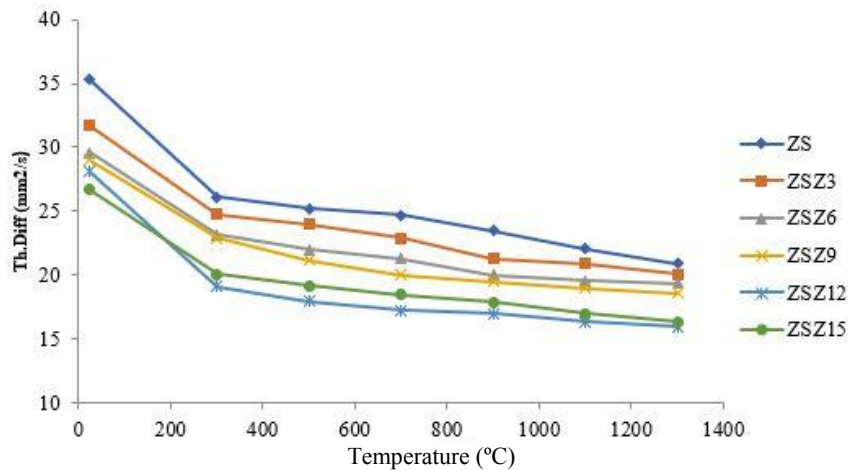
در جدول (۵) مقادیر سختی ویکرز و چقرمگی شکست نمونه‌های تفجوشی شده آورده شده است.

همان‌طور که از داده‌های جدول (۵) مشاهده می‌شود، سختی نمونه‌ها با افزایش درصد ZrC افزایش یافته است. با توجه به اینکه سختی ZrB₂ در حدود ۲۲ گیگاپاسکال و سختی ZrC در حدود ۲۶ و ۲۵ گیگاپاسکال گزارش شده است [۲۷]. بنابراین افزایش سختی نانوکامپوزیت ZrB₂-SiC-ZrC با اضافه کردن ZrC منطقی به نظر می‌رسد. از طرفی علاوه بر سختی ذاتی بالای ZrC که موجب بهبود سختی شده است، نقش آن در کاهش اندازه دانه‌ها و به تبع آن بهبود چگالی می‌تواند عامل دیگر بهبود سختی این نانوکامپوزیت باشد.

همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش ZrC انقباض نمونه‌ها بیشتر شده و این روند با توجه به اثر مثبت ZrC بر رفتار تفجوشی کامپوزیت‌های بر پایه ZrB₂ منطقی به نظر می‌رسد. البته در نمونه‌های با درصد حجمی بالاتر از ZSZ12 انقباض کمتر شده است که دلیل این روند نزولی انقباض می‌تواند مربوط به تشکیل فازهای جدید (Zr,Si) در این نمونه‌ها باشد. به‌طور کلی با افزایش بیش از مقدار بهینه افزودنی کاربید زیرکونیم ذرات دچار آگلومراسیون می‌شوند و این امر باعث اختلال در انقباض می‌شود. از طرفی ایجاد فاز جدید با انبساط احتمالی که در اطراف خود ایجاد می‌کنند می‌تواند عامل دوم در روند نزولی درصد انقباض کلی باشد.

جدول ۶- نتایج پژوهش ون وو و همکاران [۸ و ۳۱]

دما (درجه سانتی گراد)	نمونه	چگالی (درصد)	سختی (گیگاپاسکال)	چقرمگی شکست (مگاپاسکال بر جذر متر)
۱۸۰۰	ZrB ₂ -SiC	۹۴/۸	۱۳/۸	۴/۵
۱۸۰۰	ZrB ₂ -SiC-ZrC	۹۶/۸	۱۶/۷	۵/۱
۱۶۰۰	ZrB ₂ -SiC-ZrC	۹۷/۳	۱۷/۲	۵/۲



شکل ۵- تغییرات نفوذ حرارتی نمونه‌ها از دمای محیط تا دمای ۱۳۰۰ درجه سانتی گراد

ZSZ15 با کاهش مواجه شده است که می‌تواند به علت اثر مخرب فازهای جدید ناشی از برهم‌کنش فازهای اولیه در این نمونه باشد.

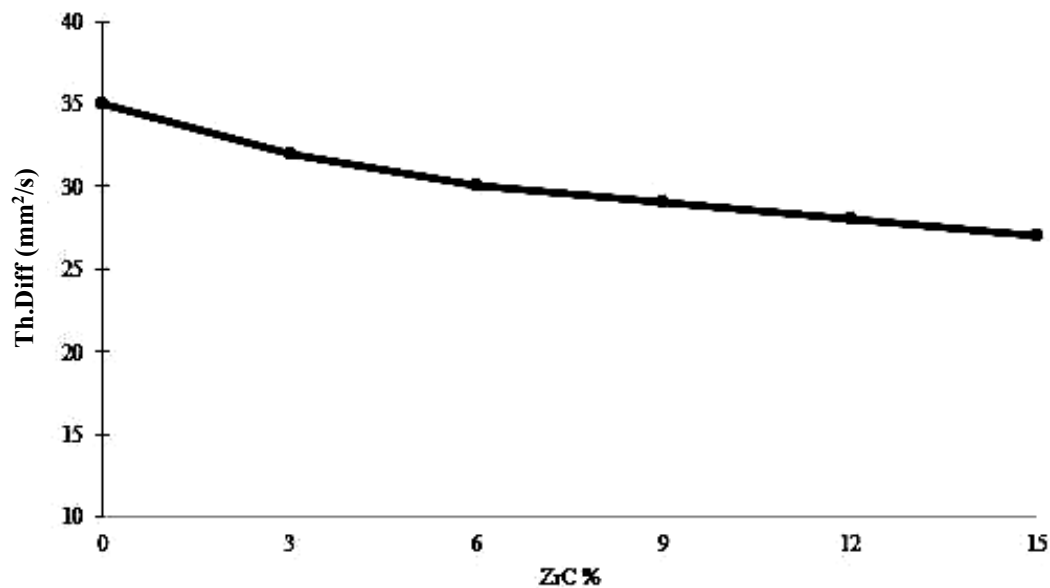
از مقایسه نتایج خواص فیزیکی و مکانیکی با پژوهش‌های مشابه ون وو و همکاران [۸ و ۳۱] که در جدول (۶) ارائه شده است، کیفیت مناسب نمونه‌ها تأیید شد.

۳-۵- اثر افزودن ZrC بر خواص حرارتی نانوکامپوزیت ZrB₂-20vol% SiC

به‌طور کلی خواص حرارتی کامپوزیت‌ها علاوه بر خواص حرارتی ذاتی اجزای تشکیل دهنده، به ویژگی‌های ریزساختاری کامپوزیت اعم از تخلخل و اندازه دانه نیز وابسته است. به‌طوری که با افزایش تخلخل یا کاهش اندازه دانه نفوذ حرارتی و به تبع آن هدایت حرارتی کاهش می‌یابد [۵۴]. شکل (۵) تغییرات نفوذ حرارتی نمونه‌ها برحسب افزایش دما را نشان می‌دهد.

در واقع دانه‌های ریزتر چگالی نابه‌جایی‌هایی را که با مرزدانه‌ها مواجه می‌شوند، افزایش خواهد داد و در نتیجه تنش لازم برای تغییر شکل افزایش خواهد یافت [۲۷].

با توجه به داده‌های موجود در جدول (۵) حضور ZrC موجب بهبود تافنس شکست شده است. افزایش چگالی و کاهش اندازه دانه ناشی از بهبود فرایند تفجوشی در حضور ZrC و همچنین کاهش تخلخل‌ها از یک‌سو و توزیع همگن‌تر نانوذرات SiC در زمینه که موجب انحراف مکرر ترک از مسیر مستقیم می‌شود، از سوی دیگر می‌تواند عامل بهبود تافنس باشد. علاوه بر این به علت عدم تطابق ضرایب انبساط حرارتی اجزا (ZrB₂ (CTE: 6.5*10⁻⁶ °C⁻¹), ZrC (CTE: 7.1*10⁻⁶ °C⁻¹) و SiC (CTE: 4.7*10⁻⁶ °C⁻¹) و در نتیجه به وجود آمدن تنش‌های پیچیده حین سرد شدن در ساختار، میکروترک‌هایی در ریزساختار به وجود می‌آید که می‌تواند عامل دیگری در افزایش تافنس نمونه‌های حاوی ZrC باشد [۲۸]. تافنس در نمونه



شکل ۶- نمودار تغییرات نفوذ حرارتی نمونه‌ها در دمای محیط

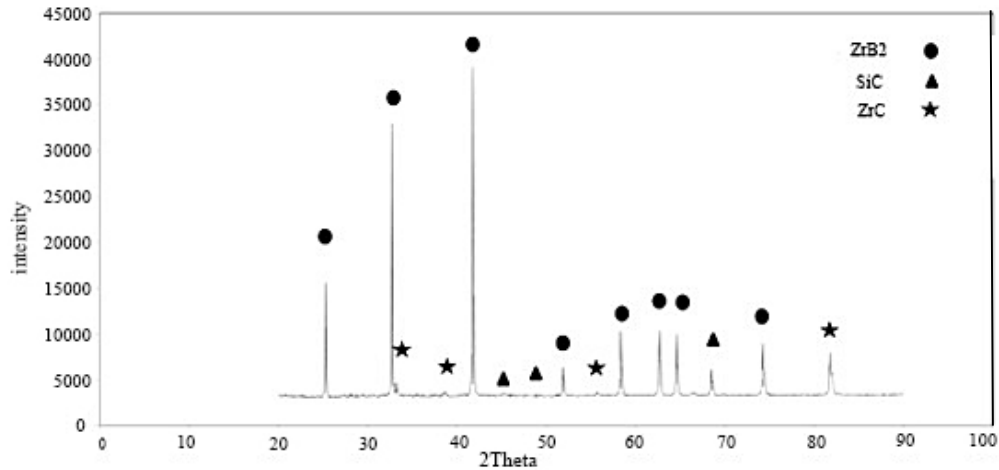
فاز مربوط است [۲۹]. علاوه بر این کاهش اندازه دانه فاز زمینه ناشی از حضور ZrC نیز تا حدی در کاهش نفوذ حرارتی مؤثر بوده است چرا که با کاهش اندازه دانه و به تبع آن افزایش چگالی مرزخانه‌ها، این مرزها به‌عنوان مانعی در انتقال حرارت و نفوذ حرارتی محسوب می‌شوند [۳۰].

شکل (۶) تغییرات نفوذ حرارتی دمای محیط نمونه‌ها را برحسب درصد حجمی فاز ZrC نشان می‌دهد. بیشترین مقدار نفوذ حرارتی دمای محیط مربوط به نمونه ZS با مقدار ۳۵/۳ میلی‌متر مربع بر ثانیه و کمترین مقدار نفوذ حرارتی مربوط به نمونه ZSZ15 با مقدار ۲۶/۷ میلی‌متر مربع بر ثانیه است. همان‌طور که در شکل (۵) مشخص است، نفوذ حرارتی دمای محیط نمونه ZS که فاقد فاز ZrC است تا اولین نمونه حاوی این فاز، یعنی نمونه ZSZ3، کاهش قابل توجهی نشان می‌دهد. اما شیب این اختلاف با افزایش مقدار ZrC ملایم‌تر می‌شود. بنابراین افزودن سه درصد حجمی ZrC به نانوکامپوزیت ZrB₂-SiC کاهش قابل توجهی در نفوذ حرارتی دارد. این تفاوت بیانگر این است که تأثیر حضور یا عدم حضور ZrC از تأثیر مقدار آن در خواص حرارتی بیشتر است.

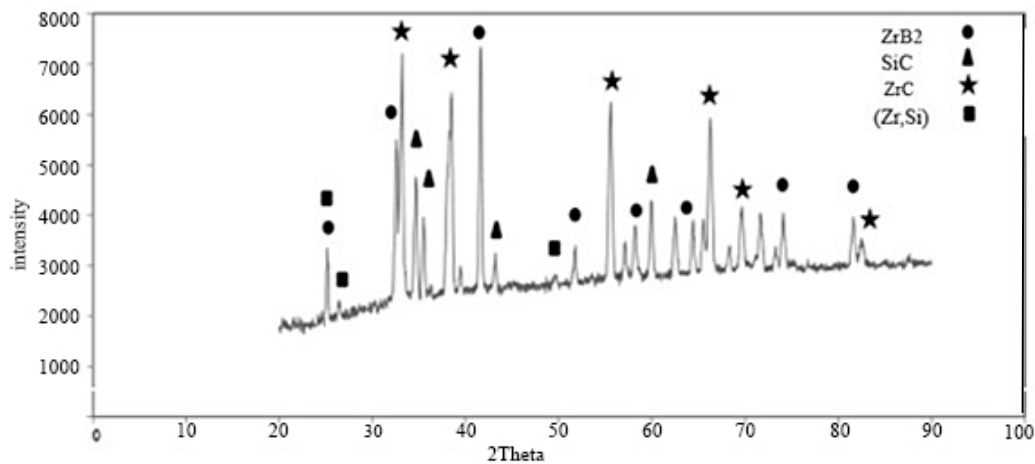
نفوذ حرارتی (α) یکی از پارامترهای مؤثر بر هدایت حرارتی است. هدایت حرارتی (λ) از حاصل ضرب ظرفیت گرمایی ویژه (C_p)، چگالی (ρ) و نفوذ حرارتی (α) به‌دست می‌آید:

$$\lambda = \alpha \times \rho \times C_p \quad (۴)$$

در شکل (۵) پارامتر نفوذ حرارتی نمونه‌ها از دمای محیط تا دمای ۱۳۰۰ درجه سانتی‌گراد اندازه‌گیری شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، با افزایش دما نفوذ حرارتی تمام نمونه‌ها با کاهش مواجه شده است. فلزات و آلیاژها دارای الکترون آزاد هستند و عمده هدایت از طریق حرکت الکترون‌ها ایجاد می‌شود اما عایق‌ها (دی‌الکتریک‌ها) الکترون آزاد ندارند و هدایت حرارتی در آنها از طریق فونون‌ها (ارتعاشات شبکه‌ای) انجام می‌شود. افزایش دما باعث پراکنش فونون‌ها و کاهش هدایت حرارتی می‌شود. این کاهش تا دمای ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد با شیب تند ادامه می‌یابد و پس از آن تغییرات ناچیز است که بیانگر وابستگی کم نفوذ حرارتی به دما، در دماهای بالاتر از ۳۰۰ درجه سانتی‌گراد است. با توجه به شکل (۵)، افزودن ZrC به نانوکامپوزیت ZrB₂-SiC، نفوذ حرارتی آن را کاهش داده است. این روند کاهش با توجه به پایین‌تر بودن نفوذ حرارتی ذاتی ZrC نسبت به ZrB₂ و SiC به حضور این



شکل ۷- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه ZSZ12 تفجوشی شده در دمای ۲۱۰۰ درجه سانتی‌گراد



شکل ۸- الگوی پراش پرتو ایکس نمونه ZSZ15 تفجوشی شده در دمای ۲۱۰۰ درجه سانتی‌گراد

همان‌طور که در شکل (۸) مشخص است، علاوه بر حضور فازهای ZrB_2 ، ZrC و SiC بر اثر برهم‌کنش فازهای اولیه، حضور فاز بین‌فازی (Zr,Si) تشخیص داده شد. با توجه به اینکه دمای تفجوشی و بقیه پارامترها در نمونه‌ها یکسان بود و تشکیل این فاز در بالاترین مقدار ZrC رخ داده است. این فاز جدید در درصدهای بالاتر از ۱۵ درصد حجمی ZrC تا حد قابل توجهی افزایش یافته و در نتایج پراش پرتو ایکس قابل مشاهده شده است.

۴- نتیجه‌گیری

۱- رفتار متراکم‌سازی نانوکامپوزیت ZrB_2 -20vol% SiC در حضور ZrC بهبود پیدا کرد. با افزودن ZrC ، تخلخل روند

۳-۶- شناسایی فازها با پراش پرتو ایکس

به‌منظور شناسایی فازهای تشکیل شده حین تفجوشی در دمای ۲۱۰۰ درجه سانتی‌گراد از نمونه‌ها واکاوی پراش پرتو ایکس به‌عمل آمد. الگوی مربوط به پراش پرتو ایکس دو نمونه ZSZ12 و ZSZ15 در شکل‌های (۷) و (۸) آورده شده است.

با توجه به شکل (۷)، عمده فاز موجود در این نمونه ZrB_2 است. همچنین پیک‌های مربوط به فازهای SiC و ZrC مشاهده می‌شود. در این نمونه برهم‌کنشی میان فازهای اولیه رخ نداده و فاز جدیدی تشکیل نشده است. و یا فازهای تشکیل شده در مقادیر بسیار پایینی است که قابل مشاهده در نتایج پراش پرتو ایکس نیستند.

افزایشی خواص درباره تخلخل، چگالی نسبی و چقرمگی شکست در نمونه ZSZ15 متوقف شد. با توجه به واکاوی فازی و حضور فاز بین‌فلزی (Zr,Si) در این نمونه، احتمالاً این کاهش خواص ناشی از این فاز مخرب بود.

۵- تجزیه حرارتی نشان داد، نفوذ حرارتی که یکی از پارامترهای مؤثر بر هدایت حرارتی این نانوکامپوزیت است، با افزایش ZrC کاهش می‌یابد. نفوذ حرارتی دمای محیط ۲۴ درصد کاهش پیدا کرد.

تشکر و سپاسگزاری

نویسندگان مقاله بر خود لازم می‌دانند، از جناب مهندس سیدعلی محمدمرادی برای همکاری در انجام این پژوهش تشکر کنند.

کاهش داشت و از ۱/۲ درصد برای نمونه ZS به ۰/۵ درصد در نمونه ZSZ12 کاهش پیدا کرد. همچنین چگالی نسبی از ۹۷/۱۸ درصد برای نمونه ZS به ۹۹/۰۱ درصد برای نمونه ZSZ12 افزایش یافت.

۲- حضور ZrC با ممانعت از رشد دانه فاز زمینه ZrB₂ اثر مثبتی بر خواص ریزساختاری این نانوکامپوزیت داشت به طوری که اندازه دانه از ۱۳/۷ میکرومتر برای نمونه ZS به هشت میکرومتر برای نمونه ZSZ12 کاهش پیدا کرد.

۳- افزودن ZrC موجب بهبود خواص مکانیکی نانوکامپوزیت ZrB₂-20vol% SiC شد. به طوری که سختی از نمونه ZS به نمونه ZSZ15، ۱۳ درصد افزایش یافت.

۴- به طور کلی بهینه خواص مکانیکی و ریزساختاری در نمونه ZSZ12 حاصل شد. چقرمگی شکست ۴۶ درصد افزایش یافت و به ۵/۴۳ مگاپاسکال جذر متر برای نمونه ZSZ12 رسید. روند

واژه‌نامه

1. spark plasma sintering (SPS)
2. hot press (HP)
3. reaction hot press (RHP)
4. X-ray diffraction (XRD)
5. scanning electron microscope (SEM)
6. back scattered electrons (BSE)
7. energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS)
8. Vickers hardness

مراجع

1. Weng, L., Zhang, X., Han, W., and Han, J., "Fabrication and Evaluation on Thermal Stability of Hafnium Diboride Matrix Composite at Severe Oxidation Condition", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 27, pp. 711-717, 2009.
2. Meng, S. H., Liu, G. Q., An, J., and Sun, S. L., "Effects of Different Additives on Microstructure and Crack Resistance for an Ultra-high Temperature Ceramic", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 27, pp. 813-816, 2009.
3. Chen, D. J., Xu, L., Zhang, X. H., Ma, B. X., and Hu, P., "Preparation of ZrB₂ Based Hybrid Composites Reinforced with SiC Whiskers and SiC Particles by Hot-Pressing", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 27 pp. 792-795, 2009.
4. Zhao, Y., Wang, L. J., Zhang, G. J., Jiang, W., and Chen, L. D., "Effect of Holding Time and Pressure on Properties of ZrB₂SiC Composite Fabricated by The Spark Plasma Sintering Reactive Synthesis Method", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 27, pp. 177-180, 2009.
5. Levine, S. R., Opila, E. J., Halbig, M. C., Kiser, J. D., Singh, M., and Salem, J. A., "Evaluation of Ultra-high Temperature Ceramics for Aeropropulsion Use", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 22, pp. 2757-2767, 2002.
6. Fahrenhotz, W. G., Hilmas, G. E., Chamberlain, A. L., and Zimmermann, J. W., "Processing and Characterization of ZrB₂ Based Ultrahigh Temperature Monolithic and Fibrous Monolithic Ceramics", *Journal of Materials Science*, Vol. 39, pp. 5951-5957, 2004.
7. Monteverde, F., and Bellosi, A., "The Resistance to Oxidation of HfB₂- SiC Composite", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 25, pp. 1025-1031, 2005.
8. Wu, G. J., Zhang, Y. M., and Kan, P. L., "Reactive Hot Pressing of ZrB₂-SiC-ZrC Ultra High Temperature

- Ceramics at 1800 Degrees C”, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 89, pp. 2967-2969, 2006.
9. Nasiri, Z., Mashhadi, M., and Abdollahi, A., “Effect of Short Carbon Fiber Addition on Pressureless Densification and Mechanical Properties of ZrB₂-SiC-Csf Nanocomposite”, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 5, pp. 216-223, 2015.
 10. Han, J., Hu, P., Zhang, X., Meng, S., and Han, W., “Oxidation-Resistant ZrB₂-SiC Composites at 2200° C”, *Journal of Composites Science and Technology*, Vol. 68, pp. 799-806, 2008.
 11. Zhao, Y., Wang, L. J., Zhang, G. J., Jiang, W., and Chen, L. D., “Preparation and Microstructure of a ZrB₂-SiC Composite Fabricated by the Spark Plasma Sintering-Reactive Synthesis (SPS-RS) Method”, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 90, pp. 4040-4042, 2007.
 12. Tsuchida, T., and Yamamoto, S., “MA-SHS and SPS of ZrB₂-ZrC Composites”, *Journal of the Solid State Ionics*, Vol. 172, pp. 215-216, 2004.
 13. Zimmermann, J. W., Hilmas, G. E., Fahrenholtz, W. G., Monteverde, F., and Bellosi, A., “Fabrication and Properties of Reactively Hot Pressed ZrB₂-SiC Ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 27, pp. 2729-2736, 2007.
 14. Monteverde, F., and Bellosi, A., “Efficacy of HFN as Sintering Aid in The Manufacturing of Ultra High Temperature Metal Diboride-Matrix Ceramics”, *Journal of Materials Research*, Vol. 19, pp. 3576-3585, 2004.
 15. Asl, M. S., and Kakroudi, M. G., “Fractographical Assessment of Densification Mechanisms in Hot Pressed ZrB₂-SiC Composites”, *Journal Ceramics International*, Vol. 40, pp. 15273-15281, 2014.
 16. Qiang, Qu., Xinghong, Zh., and Songhe, M., “Reactive Hot Pressing and Sintering Characterization of ZrB₂-SiC-ZrC Composites”, *Journal of Materials Science*, Vol. 491, pp. 117-123, 2008.
 17. Guo, S. Q., Kagawa, Y., and Nishimura, T., “Mechanical and Physical Behavior of Spark Plasma Sintered ZrC-ZrB₂-SiC Composites”, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 28, pp. 1279-1285, 2008.
 18. Qu, Q., Han, J. C., Han, W. B., Zhang, X. H., and Hong, C. Q., “In situ Synthesis Mechanism and Characterization of ZrB₂-ZrC-SiC Ultra High-temperature Ceramics”, *Journal of Materials Chemistry and Physics*, Vol. 10, pp. 1216-1221, 2006.
 19. Liu, Q., Han, W., and Han, J., “Influence of SiCnp Content on The Microstructure and Mechanical Properties of ZrB₂-SiC Nanocomposite”, *Journal of Scripta Materialia*, Vol. 63, pp. 581-584, 2010.
 20. Abdollahi, A., and Mashhadi, M., “Effect of B₄C, MoSi₂, Nano SiC and Micro-Sized SiC on Pressureless Sintering Behavior, Room-Temperature Mechanical Properties and Fracture Behavior of Zr(Hf)B₂-Based Composites”, *Journal Ceramics International*, Vol. 40, pp. 10767-10776, 2014.
 21. Zhang, X., Hou, Y., Hu, P., Han, W., and Luo, J., “Dispersion and Co-Dispersion of ZrB₂ and SiC Nanopowders In Ethanol”, *Journal Ceramics International*, Vol. 38, pp. 2733-2740, 2012.
 22. Zhang, S. C., Hilmas, G. E., and Fahrenholtz, W. G., “Mechanical Properties of Sintered ZrB₂-SiC Ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 31, pp. 893-901, 2011.
 23. Nguyen, V., Delbari, S. A., Ahmadi, Z., Shahedi asl, M., Ghassemi, M., Van le, Q., Sabahi, A., Mohammadi, M., and Shokouhimehr, M., “Electron Microscopy Characterization of Porous ZrB₂-SiC-AlN Composites Prepared by Pressureless Sintering”, *Journal Ceramics International*, Vol. 46, pp. 25415-25423, 2020.
 24. Zhao, Y., Wang, L. J., Zhang, G. J., Jiang, W., and Chen, L. D., “Preparation and Microstructure of a ZrB₂-SiC Composite Fabricated by the Spark Plasma Sintering-Reactive Synthesis (SPS-RS) Method”, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 90, pp. 4040-4042, 2007.
 25. Wu, W. W., Zhang, G. J., Kan, Y. M., and Wang, P. L., “Reactive Synthesis and Mechanical Properties of ZrB₂-SiC-ZrC Composites”, *Journal. Key Engineering Materials*, Vols. 368-372, pp. 1758-1760, 2008.
 26. Mashhadi, M., and Khaksari, H., “Pressureless Sintering Behavior and Mechanical Properties of ZrB₂-SiC Composites: Effect of SiC Content and Particle Size”, *Journal of Material Research & Technology*, Vol. 4, pp. 416-422, 2015.
 27. Guo, W., and Zhang, G., “Microstructures and Mechanical Properties of Hot-Pressed ZrB₂-Based Ceramics from Synthesized ZrB₂ and ZrB₂-ZrC Powders”, *Journal of Advanced Engineering Materials*, Vol. 11, pp. 206-210, 2009.
 28. Guo, S. Q., Kagawa, Y., and Nishimura, T., “Mechanical and Physical Behavior of Spark Plasma Sintered ZrC-ZrB₂-SiC Composites”, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 28, pp. 1279-1285, 2008.
 29. Chen, J., Chen, J., Chen, Z., Liu, X., Huang, Z., and Huang, Y., “Potential-Current Characteristics in SiC/ZrB₂ Composite Ceramics”, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 38, pp. 2477-2485, 2018.
 30. Ikegami, M., Matsumura, K., Guo, S. Q., Kagawa, Y., and Yang, J. M., “Effect of SiC Particle Dispersion on Thermal Properties of SiC Particle-Dispersed ZrB₂ Matrix Composites”, *Journal of Materials Science*, Vol. 45, pp. 5420-5423, 2010.
 31. Wu, G. J., Zhang, Y. M., and Kan, P. L., “Reactive Hot Pressing of ZrB₂-SiC-ZrC Ultra High Temperature Ceramics at 1800 Degrees C”, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 91, pp. 2501-2508, 2008.