

## بررسی اثر افزودنی TiC بر ریزساختار و خواص مکانیکی کامپوزیت سرامیکی فوق دما بالا پایه $ZrB_2-SiC$ به روش تف جوشی پلاسمای جرقه‌ای چند مرحله‌ای

سپهر پوربحرینی\* و مهدی احمدیان

دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان ۸۴۱۵۶-۸۳۱۱۱، ایران

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۴/۵؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۵/۲۳)

<https://doi.org/10.47176/jame.43.2.1063>

چکیده: این پژوهش به بررسی ساخت و ویژگی‌های کامپوزیت سرامیکی فوق دما بالا  $ZrB_2-20 \text{ vol}\% \text{ SiC}$  با استفاده از روش تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای با تکنیک چندمرحله‌ای می‌پردازد. تفجوشی  $ZrB_2$  به علت ماهیت کووالانسی و دمای بالای تفجوشی با چالش‌هایی همراه است. افزودن  $SiC$  تا حداکثر ۲۰ درصد حجمی بهبود قابل توجهی در فرایند تفجوشی و خواص مکانیکی کامپوزیت پایه  $ZrB_2$  نشان داده است. بنابراین، تأثیر افزودن  $TiC$  در محدوده صفر تا پانزده درصد حجمی بر ریزساختار و خواص مکانیکی این کامپوزیت در دمای ۱۸۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۳۰ مگاپاسکال مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که فرایند تفجوشی و اتصال ذرات از دمای ۱۶۰۰ درجه سانتی‌گراد آغاز شده و تا دمای ۱۸۰۰ درجه سانتی‌گراد ادامه می‌یابد و در این دما تراکم از طریق نفوذ مرزخانه‌ای کنترل می‌شود. افزودن  $TiC$  تا ۱۰ درصد حجمی به کامپوزیت  $ZrB_2-SiC$  و تفجوشی آن در دمای ۱۸۰۰ °C و زمان ماند ۵ دقیقه باعث تشکیل محلول جامد  $(Zr,Ti)B_2$  و  $(Ti,Zr)C$  در زمینه و واکنش با اکسیدهای سطحی پودر  $ZrB_2$  نظیر  $ZrO_2$  و  $B_2O_3$  شد. این تغییرات منجر به افزایش ۱۵ درصدی چگالی نسبی و بهبود خواص مکانیکی شامل سختی (۱۴ درصد)، مدول الاستیک (۱۲ درصد)، استحکام شکست (۲۰ درصد) و چقرمگی شکست (۸ درصد) شدند. با این حال، با افزایش درصد حجمی  $TiC$  از ۱۰ به ۱۵ درصد، کاهش محسوسی در خواص مکانیکی و اندازه بلورک‌های کامپوزیت مشاهده شد.

واژه‌های کلیدی: سرامیک فوق دما بالا، کامپوزیت‌های سرامیکی، دی‌بورید زیرکونیوم، کاربید سیلیسیوم، کاربید تیتانیوم، تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای چند مرحله‌ای.

\* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: [pourbahrainisepehr@gmail.com](mailto:pourbahrainisepehr@gmail.com)

## An Investigation on the Effect of TiC Additive on the Microstructural and Mechanical Properties of Ultra-High Temperature ZrB<sub>2</sub>-SiC-Based Ceramic Composite by Multi-Step Spark Plasma Sintering Method

S. Pourbahraini\* and M. Ahmadian

Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan 84156-83111, Iran

### ABSTRACT

This study investigates the fabrication and characterization of an ultra-high temperature ceramic composite based on ZrB<sub>2</sub>-20 vol. % SiC using the spark plasma sintering method with a multi-step technique. Sintering of ZrB<sub>2</sub> poses challenges due to its covalent nature and high sintering temperature. Adding up to 20 vol. % SiC has shown significant improvement in the sintering process and mechanical properties of the ZrB<sub>2</sub>-based composite. Therefore, the effect of adding TiC in the range of 0 to 15 vol. % on the microstructural and mechanical properties of the composite was investigated at a temperature of 1800°C and a pressure of 30 MPa. The results indicated that the sintering process and particle bonding start at a temperature of 1600°C and continue up to 1800°C, with densification being controlled by grain boundary diffusion at this temperature. Adding up to 10 vol. % TiC to the ZrB<sub>2</sub>-SiC composite and sintering at 1800°C for 5 minutes resulted in the formation of (Zr,Ti)B<sub>2</sub> and (Ti,Zr)C solid solutions in the matrix and reactions with surface oxides of ZrB<sub>2</sub> powder such as ZrO<sub>2</sub> and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. These changes led to a 15% increase in relative density and improvements in mechanical properties, including hardness (14%), elastic modulus (12%), fracture strength (20%), and fracture toughness (8%). However, increasing the TiC content from 10 to 15 vol. % resulted in a noticeable decline in the mechanical properties and crystallite size of the composite.

**Keywords:** Ultra-high temperature ceramics, Ceramic matrix composite, Zirconium diboride, Silicon carbide, Titanium carbide, Multi-step spark plasma sintering.

### ۱- مقدمه

شناخته شده که به متراکم شدن ساختار، با از بین بردن اکسیدهای سطحی ذرات پودر کمک می کند، SiC است. حضور SiC در ساختار ZrB<sub>2</sub> با از بین بردن اکسیدهای سطحی از طریق ایجاد یک فاز مایع به متراکم شدن ساختار ZrB<sub>2</sub> کمک می کند. این فاز مایع در نهایت تبدیل به یک فاز شیشه ای بوروسیلیکاتی<sup>۳</sup> می شود (۴). کربن موجود در ترکیب TiC با اکسیدهای سطحی ذرات ZrB<sub>2</sub> (ZrO<sub>2</sub> و B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) در حین فرایند تفجوشی، واکنش داده و ترکیبات سخت سرامیکی نظیر ZrC و B<sub>4</sub>C ایجاد می کند. ایسگلدی و همکاران (۵)، با اضافه کردن ۲۰ درصد حجمی TiC به ZrB<sub>2</sub> و تفجوشی آن تحت فرایند تفجوشی پلاسما جرقه ای<sup>۴</sup> با دما ۱۹۰۰°C، فشار ۴۰ MPa به مدت هفت دقیقه، موفق به افزایش چقرمگی و سختی به ترتیب به میزان ۳۰ و ۸۳ درصد شدند. بررسی ها نشان داد تشکیل فازهای سخت ZrC و به صورت محلول جامد علاوه بر افزایش سختی زمینه از رشد بی رویه دانه ها طی فرایند تفجوشی

زیرکونیم دیبورید (ZrB<sub>2</sub>) یک سرامیک فوق دما بالا<sup>۱</sup> شناخته شده است که به دلیل ویژگی های مطلوب آن، گزینه مناسبی جهت استفاده در کاربردهای با دمای بالا می باشد. ZrB<sub>2</sub> یک ترکیب مقاوم به حرارت است، به این معنی که می تواند در دماهای بسیار بالا بدون از دست دادن یکپارچگی ساختار خود، مقاومت نشان دهد (۱). این در حالی است که ZrB<sub>2</sub> ذاتاً یک ماده کووالانس است و در نتیجه نفوذ در خود<sup>۲</sup> پایینی دارد. همچنین حضور اکسیدها (ZrO<sub>2</sub>، B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) بر روی سطح ذرات پودری موجب کاهش تفجوش پذیری ماده می شود؛ لذا برای تفجوشی تک فاز ZrB<sub>2</sub> بدون اعمال فشار، به دمایی بین ۲۳۰۰-۲۱۰۰ درجه سانتی گراد نیاز است (۲). از همین رو حضور کمک تفجوش ها می تواند با از بین بردن ناخالصی های اکسیدی و تشکیل فاز مذاب موجب بازچینی ذرات ZrB<sub>2</sub> شود و فرایند تفجوشی را تسهیل کند (۳). یکی از افزودنی های

جدول ۱- مواد اولیه مورد استفاده در پژوهش

شرکت تولیدکننده	خلوص (%)	d50 (μm)	اندازه پودر (μm)	نام اختصاری	مواد اولیه
هونگوو نانو	۹۹	۵	<۱۱	ZrB <sub>2</sub>	دی‌بورید زیرکونیوم
سیگما آلدریج	۹۹	۷	<۱۰	SiC	سیلیسیوم کاربید (آلفا- پلی تیپ 4H)
سیگما آلدریج	۹۹	۱	<۲	TiC	تیتانیوم کاربید

جدول ۲- نام اختصاری کامپوزیت‌های ساخته شده در این پژوهش

نام اختصاری	ترکیب کامپوزیت
ZS	ZrB <sub>2</sub> -20 vol% SiC
ZS5T	ZrB <sub>2</sub> -20 vol% SiC - 5 vol% TiC
ZS10T	ZrB <sub>2</sub> -20 vol% SiC - 10 vol% TiC
ZS15T	ZrB <sub>2</sub> -20 vol% SiC - 15 vol% TiC

## ۲- مواد و روش تحقیق

### ۲-۱- مواد اولیه و نام‌گذاری کامپوزیت‌ها

جدول (۱)، مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش را نشان می‌دهد همچنین پراکندگی و اندازه پودر توسط نرم افزار imageJ اندازه‌گیری شد.

برای اشاره به این مواد در پژوهش، نام‌های اختصاری در نظر گرفته شده است که با درصد حجمی افزودنی‌ها ارتباط دارند. این نام‌های اختصاری در جدول (۲) ارائه شده‌اند.

### ۲-۲- روش تحقیق

#### ۲-۲-۱- مخلوط‌سازی کامپوزیت

ابتدا مواد اولیه مورد نیاز به کمک ترازو اندازه‌گیری شد و سپس به‌منظور پرهیز از به هم چسبیدن ذرات در کامپوزیت، اجزاء کامپوزیت به‌وسیله آسیاب سیاره‌ای<sup>۷</sup> با کاپ از جنس پلی‌اتیلن و گلوله زیرکونیایی با قطرهای یک و دو سانتی‌متر در محیط تر (اتانول) مخلوط شدند. به‌منظور دستیابی به ترکیب همگن و همچنین جلوگیری از ورود ناخالصی از گلوله‌های زیرکونیایی با زمان بهینه دو ساعت، سرعت ۲۵۰ rpm و نسبت وزنی گلوله به پودر ۵ به ۱ استفاده شد. بعد از فرایند آسیاب کاری، دوغاب

جلوگیری کرده و موجب اصلاح ریزساختار شده است. همچنین جایگزین شدن یون‌های آزاد  $Ti^{4+}$  با یون‌های  $Zr^{4+}$  در مکان‌های جانیشینی هگزاگونال، موجب تشکیل محلول جامد  $(Zr,Ti)B_2$  و ایجاد تنش فشاری در زمینه می‌شود. حضور تنش‌های فشاری در زمینه موجب استهلاک انرژی نوک ترک، در نتیجه افزایش چقرمگی کامپوزیت خواهد شد (۵).

جهت سنتز و تف‌جوشی کامپوزیت پایه ZrB<sub>2</sub>-SiC از روش‌های متعددی از جمله SPS استفاده می‌شود که امکان تف‌جوشی کامپوزیت در دمای پایین‌تر و زمان کوتاه‌تر را فراهم می‌کند (۶). به‌عنوان مثال، ژانگ و همکاران (۷)، از SPS برای سنتز سرامیک پایه ZrB<sub>2</sub> با چگالی بالا و میکروساختار یکنواخت در زمان کوتاه استفاده کردند به‌طوری‌که کاهش زمان تف‌جوشی موجب اجتناب از رشد افراطی دانه و افت خواص مکانیکی شد. همچنین استفاده از تکنیک‌هایی نظیر تف‌جوشی پلاسما جرقه‌ای چند مرحله‌ای<sup>۵</sup> بجای تک مرحله‌ای، به‌وسیله موکول کردن بخشی از فرایند تف‌جوشی مانند گلویی زدن<sup>۶</sup> و تغییر فرم پلاستیک به دماهای پایین‌تر و تکمیل فرایند متراکم شدن در دماهای بالاتر، موجب بهبود ریز ساختار و جلوگیری از رشد افراطی دانه می‌شود (۸).

در این پژوهش به بررسی نقش افزودنی TiC در تراکم، میکروساختار و خواص مکانیکی کامپوزیت UHTC پایه ZrB<sub>2</sub>-SiC 20Vol% با روش تولید MP-SPS اختصاص یافته است. فرض می‌شود که TiC با ایجاد محلول جامد و حذف اکسیدهای سطحی به بهبود تراکم و خواص مکانیکی نسبت ترکیب اصلی کمک می‌کند.

جدول ۳- جدول دماهای استفاده شده در فرایند SPS

مرحله سه	مرحله دو	مرحله یک	مراحل دما (°C)
۱۸۰۰	۱۷۰۰	۱۶۰۰	

حاصل به وسیله خشک کن در دمای °C ۷۰ به مدت ۲۴ ساعت خشک و به وسیله مش ۶۰ دانه بندی شد.

### ۲-۲-۲- تف جوشی

به منظور تف جوشی کامپوزیت های مورد نظر، روش تف جوشی جرقه پلازما چند مرحله ای (MS-SPS) مورد استفاده قرار گرفت. در MS-SPS بر خلاف SPS معمولی، فرایند به چندین مرحله تقسیم می شود که در هر مرحله، دما و فشار به طور مستقل تنظیم می شوند؛ در حالی که در SPS معمولی، فرایند تف جوشی در یک مرحله انجام می شود که طی آن دما و فشار به طور هم زمان و پیوسته افزایش می یابند تا به دمای نهایی برسند. برای انجام بخش تف جوشی در این پژوهش از فرایند MS-SPS به منظور کنترل دقیق خواص ماده استفاده شده است. همچنین قالب های استفاده شده در این روش از جنس گرافیت و محیط خلأ جهت انجام فرایند در نظر گرفته شد. نرخ افزایش و کاهش دما با توجه به بررسی های قبلی (۹)، °C/min ۱۰۰ تعیین شد. همچنین فشار نمونه در طول فرایند MPa ۳۰ در نظر گرفته شد. در این روش، سه دما (جدول ۳) جهت ماند نمونه در سه مرحله تعیین شد.

در این روش (شکل ۱)، دمای نمونه تا دمای هر مرحله افزایش پیدا کرد و سپس در دمای تعیین شده به مدت پنج دقیقه نگهداشته می شود. پس از رسیدن نمونه به دمای بیشینه و گذراندن زمان ماند، با نرخ تعیین شده °C/min ۱۰۰ دما شروع به کم شدن می کند.

نسبت زمانی قطع و وصل شدن جریان الکتریکی ۲۰۰ به ۴۰ و زمان هر پالس برابر یک میلی ثانیه تعیین شد. با توجه به بررسی های انجام شده بیشینه دمای منتخب °C ۱۸۰۰ در نظر گرفته شد. در فرایند SPS، برای اندازه گیری دما از دو دستگاه

استفاده می شود: ترموکوپل<sup>۸</sup> و پایرومتر<sup>۹</sup>.

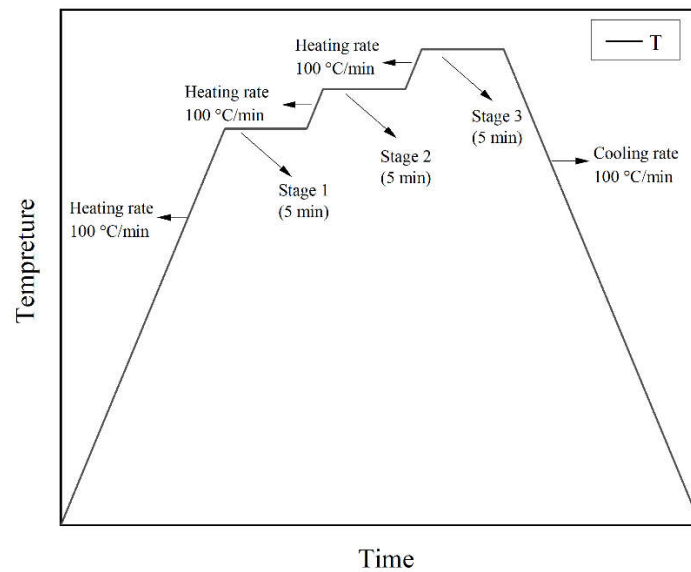
جهت آماده سازی قالب فرایند تف جوشی با استفاده از دستگاه SPS، ابتدا سطوح قالب که با پودر در تماس خواهند بود، با کاغذ گرافیتی پوشیده می شوند. سپس سنبه زیری درون قالب جاگذاری می شود و دو عدد کاغذ گرافیتی در کف قالب جانمایی می شوند. در ادامه، پودر درون قالب قرار داده می شود و با سنبه بالایی فشرده سازی اولیه انجام می شود تا سطح پودر صاف شود. در آخر نیز دو عدد کاغذ گرافیتی دایره ای بین پودر فشرده و سنبه بالایی قرار می گیرند.

به منظور شروع فرایند تف جوشی، قالب حاوی پودر در محفظه SPS قرار می گیرد، به طوری که سوراخ روی سنبه بالایی دقیقاً روبه روی سوراخ پایرومتر باشد. سپس محفظه بسته شده و با استفاده از پمپ خلأ هوا از محفظه خلأ ایجاد می شود. در مرحله بعد، نیروی فشار به MPa ۳۰ تنظیم می شود و دما به مرحله یک افزایش می یابد و نمونه به مدت پنج دقیقه در این دما نگهداری می شود. پس از طی دو مرحله اول، دما به مرحله بیشینه افزایش می یابد و پس از گذشت زمان ماند نهایی، با کاهش جریان، دما به صورت کنترل شده کاهش می یابد.

### ۲-۳- روش های ارزیابی خواص

جهت تعیین چگالی ظاهری از روش ارشمیدس و بر اساس استاندارد ASTM B962-13 استفاده شد همچنین جهت تعیین چگالی تئوری کامپوزیت از قانون مخلوطها پیروی می کند استفاده شد. چگالی SiC، ZrB<sub>2</sub>، TiC و به ترتیب برابر g/cm<sup>3</sup> ۶/۱ (۱۰)، g/cm<sup>3</sup> ۳/۲ (۱۱) و g/cm<sup>3</sup> ۴/۹ (۱۲) می باشد. چگالی نسبی از تقسیم چگالی تئوری بر چگالی ظاهری بالک به دست می آید.

به منظور آماده سازی نمونه ها پس از تف جوشی، جهت حذف لایه گرافیتی و صاف شدن سطح به دلیل سختی بالا از سنگ الماسه برای لایه برداری استفاده شد سپس سطح نمونه به وسیله خمیر الماسه در چهار مرحله با اندازه های ۱۵، ۶، ۳ و ۱ میکرون پولیش شد.



شکل ۱- روند فرایند SPS چند مرحله‌ای.

1327، روی سطح پولیش شده نمونه‌ها، سه مرتبه مقدار بار ۵۰۰ گرم به مدت ۱۰ ثانیه اعمال شده و سپس سختی نمونه‌ها با استفاده از رابطه (۲) محاسبه شد.

$$H_v = 1.854 \frac{F}{d^2} \quad (2)$$

در رابطه فوق  $H_v$  سختی ویکرز،  $F$  مقدار بار برحسب کیلوگرم و  $d$  میانگین قطرهای محل اثر برحسب میلی‌متر گزارش شده است که به‌وسیله تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی به‌دست آمد.

جهت اندازه‌گیری مدول الاستیک از روش اولتراسونیک برگشتی (پالس-اکو)<sup>۱۳</sup> و به‌وسیله اندازه‌گیری سرعت حرکت موج فراصوت در نمونه‌ها با استفاده از دستگاه ultrasonic pulse/echo ساخت شرکت Matest و بر اساس استاندارد ASTM E494 استفاده شد. مدول الاستیک  $E$  (GPa) نمونه‌های کامپوزیتی با داشتن سرعت صوت  $V_L$  (m/s)، چگالی  $\rho$  ( $g/cm^3$ ) و نسبت پواسون با استفاده از رابطه (۳) محاسبه می‌شود.

$$E = \frac{V_L^2 \rho (1 + \nu)(1 - 2\nu)}{(1 - \nu)} \quad (3)$$

نسبت پواسون در بالک‌های کامپوزیتی از قانون مخلوط‌ها

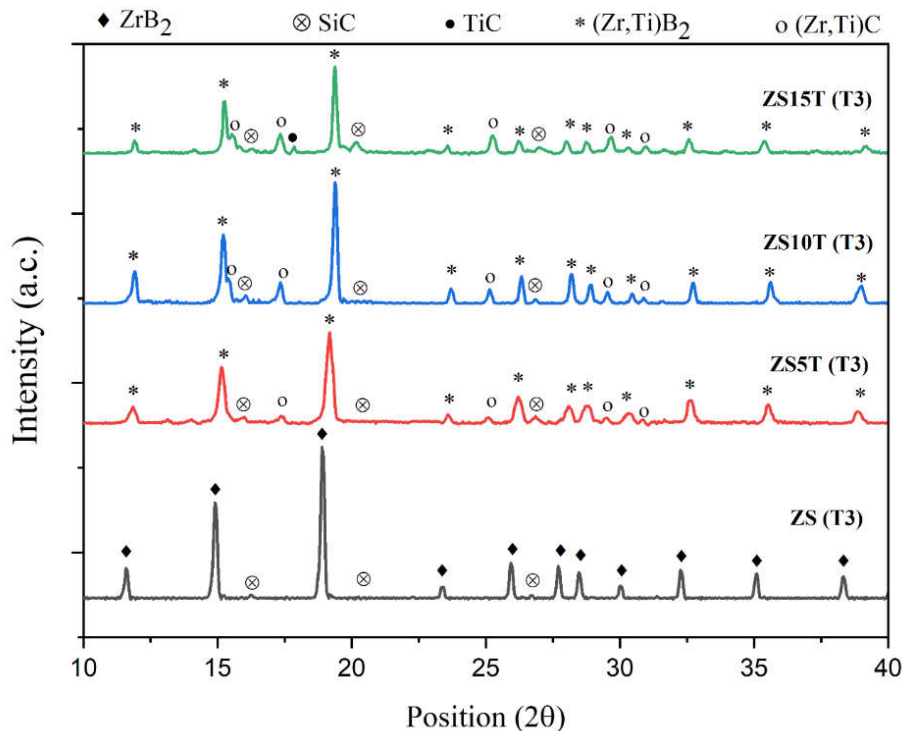
جهت بررسی فازهای موجود در نمونه‌های تهیه‌شده از آنالیز فازی پراش پرتو ایکس<sup>۱۴</sup> استفاده شد. دستگاه استفاده‌شده جهت آنالیز فازی Xpert MDP است، لامپ استفاده‌شده در این دستگاه، لامپ MoK $\alpha$  با طول‌موج  $\lambda = 0.709$  nm در بازه  $10 < 2\theta < 45$  و  $Step\ size = 0.05^\circ$  است. نرم‌افزار Xpert نیز جهت فازیابی نمونه‌ها مورد استفاده قرار گرفت. همچنین جهت بررسی رشد دانه، اندازه بلورک‌ها از رابطه اصلاح‌شده دبای شرر (رابطه ۱) استفاده شد.

$$\ln \beta = \ln \left( \frac{K\lambda}{L} \right) + \ln \left( \frac{1}{\cos \theta} \right) \quad (1)$$

در رابطه فوق  $\beta$  اندازه عرض پیک در نصف ارتفاع،  $K$  فاکتور شکل که مقدار آن  $0.89$  در نظر گرفته می‌شود،  $\lambda$  طول‌موج تارگت لامپ و  $\theta$  برحسب رادیان محاسبه می‌شود.

میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۱۱</sup> مورد استفاده، مدل PHLIPS XL30 با ولتاژ کاری ۲۵ Kv و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی<sup>۱۲</sup> ساخت شرکت TESCAN مدل MIRA3 بود.

جهت تعیین سختی نمونه‌های تف‌جوشی شده، از روش میکروسختی ویکرز به‌وسیله دستگاه SN-MM-5408X-2010 از شرکت Bocchi استفاده شد. بر اساس استاندارد ASTM C-



شکل ۲- نمودار آنالیز XRD کامپوزیت  $ZrB_2-20 \text{ vol}\% \text{ SiC} - (5-15) \text{ vol}\% \text{ TiC}$  تفجوشی شده در دمای  $1800^\circ \text{C}$ .

بررسی کامپوزیت‌های تفجوشی شده ZS10T، ZS5T، ZS در دمای بهینه  $1800^\circ \text{C}$ ، اثری از حضور فاز ناخالص ناشی از فرایند آسیاب در محیط  $ZrO_2$  نشان نمی‌دهد اما امکان حضور مقادیر بسیار کم  $ZrO_2$  یا  $B_2O_3$  ناشی از اکسید سطحی پودرها وجود دارد که در آنالیز XRD به دلیل کم بودن مقدار آن‌ها قابل تشخیص نیست.

از آنجاکه یکی از اهداف افزودن TiC به کامپوزیت پایه  $ZrB_2-SiC$  ایجاد محلول جامد جهت دستیابی به خواص مکانیکی بهتر است؛ لذا بررسی تأثیر مقدار TiC بر تشکیل محلول جامد  $(Zr,Ti)B_2$  و  $(Ti,Zr)C$  و همچنین بررسی حضور TiC در زمینه حائز اهمیت است. کد مرجع الگو XRD فازهای  $ZrB_2$ ،  $SiC$  و TiC به ترتیب No. 00-006-0610، No. 00-029-1128 و No. 00-032-1383 است. به دلیل نزدیک بودن شعاع یونی  $Zr^{4+}$  ( $0.079 \text{ nm}$ ) و  $Ti^{4+}$  ( $0.068 \text{ nm}$ )، جابه‌جایی یون‌های  $Zr^{4+}$  با یون‌های  $Ti^{4+}$  در شبکه  $ZrB_2$  و TiC امکان‌پذیر می‌باشد. لذا با هدف ایجاد تنش‌های فشاری در

پیروی می‌کند به طوری که نسبت پواسون برای  $ZrB_2$ ،  $SiC$ ،  $TiC$  و به ترتیب برابر  $0.13$ ،  $0.16$ ،  $0.13$  و  $0.19$ ،  $0.14$  می‌باشد. جهت بررسی استحکام خمشی نمونه‌های تفجوشی شده، روش آزمون خمش سه‌نقطه‌ای بر اساس استاندارد ASTM-C1161 و دستگاه استفاده‌شده در آزمون خمش، مدل STM-20 مورد استفاده قرار گرفت. جهت تعیین مقدار چقرمگی شکست کامپوزیت‌ها از اندازه‌گیری ترک ایجادشده در گوشه‌های اثر هرمی ویکرز بر اساس رابطه (۴) استفاده شده است.

$$K_{Ic} = 0.016 \left( \sqrt{\frac{E}{Hv}} \right) \left( \frac{P}{\sqrt{c^3}} \right) \quad (4)$$

در رابطه فوق  $E$  مدول الاستیک،  $Hv$  سختی ویکرز،  $P$  نیرو اعمالی و  $c$  طول ترک از مرکز هرم است.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- آنالیز فازی

نتایج حاصل از آنالیز XRD در شکل (۲) نشان داده شده است.

با توجه به بررسی‌های انجام شده (۱۶)، انرژی آزاد گیبس سه واکنش فوق در دمای تف‌جوشی، مثبت بوده، لذا امکان تشکیل فازهایی مانند ZrC، TiB<sub>2</sub> و یا Ti به صورت آزاد وجود ندارد. همچنین در آنالیز XRD شکل (۳)، هیچ‌یک از فازهای ZrC، TiB<sub>2</sub> یا Ti به صورت فاز مجزا مشاهده نشد. از آنجاکه کاربیدهای ZrC و TiC و همچنین بوریدهای ZrB<sub>2</sub> و TiB<sub>2</sub> انحلال کامل در یکدیگر دارند، لذا عدم حضور پیک‌های جدا مربوط به TiB<sub>2</sub> و ZrC دور از انتظار نیست.

### ۳-۲- ارزیابی میکروساختار

در این بخش به بررسی ریزساختار کامپوزیت ZS(0-15)T تف‌جوشی شده در دسته دما ۱۸۰۰ °C و فشار ۳۰ MPa پرداخته شده است. (شکل ۳)، تصویر SEM سطح پولیش خورده کامپوزیت ZS در شکل (۲-الف و ب) ارائه شده است. بررسی سطح پولیش خورده حضور مقادیر قابل توجهی از تخلخل را نشان داد که بیان‌گر عدم تف‌جوشی مناسب کامپوزیت می‌باشد. نسبت تخلخل‌های موجود به سطح به وسیله نرم افزار ImageJ بررسی شد که با مقدار چگالی نسبی اندازه‌گیری شده به روش ارشمیدس ( $\rho = 7.88$ ) همخوانی دارد. همچنین در شکل (۲-ج و د)، تصویر FESEM از سطح شکست کامپوزیت ZS ارائه شده است. بررسی‌های سطح شکست نشان داد زمینه دارای تخلخل‌های زیادی بوده و به نظر می‌رسد ساختار به صورت ناپیوسته باشد. همچنین تخلخل‌ها به صورت باز و اجزای کامپوزیت نیز به‌طور کامل با یکدیگر اتصال برقرار نکرده‌اند.

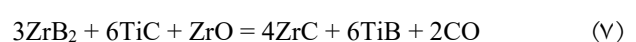
در شکل (۴) تصویر FESEM از سطح پولیش خورده کامپوزیت‌های ZS(5-15)T در مود الکترون برگشتی<sup>۱۴</sup> ارائه شده است. با توجه به ماهیت تصاویر BSE مناطق روشن مربوط به فازهای سنگین و مناطق تیره مربوط به فازهای سبک‌تر می‌باشد. در شکل (۴)، مناطق تیره مربوط به SiC، خاکستری تیره مربوط به محلول جامد (Ti,Zr)C، مناطق خاکستری مربوط به محلول جامد (Zr,Ti)B<sub>2</sub> و مناطق روشن نیز مربوط به محلول جامد (Zr,Ti)B<sub>2</sub> با درصد Ti کم می‌باشد.

زمینه ZrB<sub>2</sub> جهت جلوگیری از رشد ترک و همچنین ایجاد پیوند قوی‌تر، به منظور افزایش استحکام دما بالا سعی بر تشکیل محلول جامد (Zr,Ti)B<sub>2</sub> و (Ti,Zr)C دارد. با توجه به آنالیز XRD کامپوزیت ZS5T تف‌جوشی شده در دمای ۱۸۰۰ °C، تمامی پیک‌های مربوط به TiC با شیفته حدود دو درجه همراه بوده است که می‌تواند ناشی از تشکیل فاز محلول جامد (Ti,Zr)C باشد. از آنجاکه اندازه یون Ti<sup>4+</sup> از یون Zr<sup>4+</sup> کوچک‌تر است در نتیجه فاصله صفحات در شبکه محلول جامد (Zr,Ti)B<sub>2</sub> کاهش می‌یابد. لذا با توجه به رابطه (۵) و ثابت بودن طول موج، زوایای پراش پرتو X مربوط به شبکه ZrB<sub>2</sub> همراه با شیفته به زوایای بیش‌تر است.

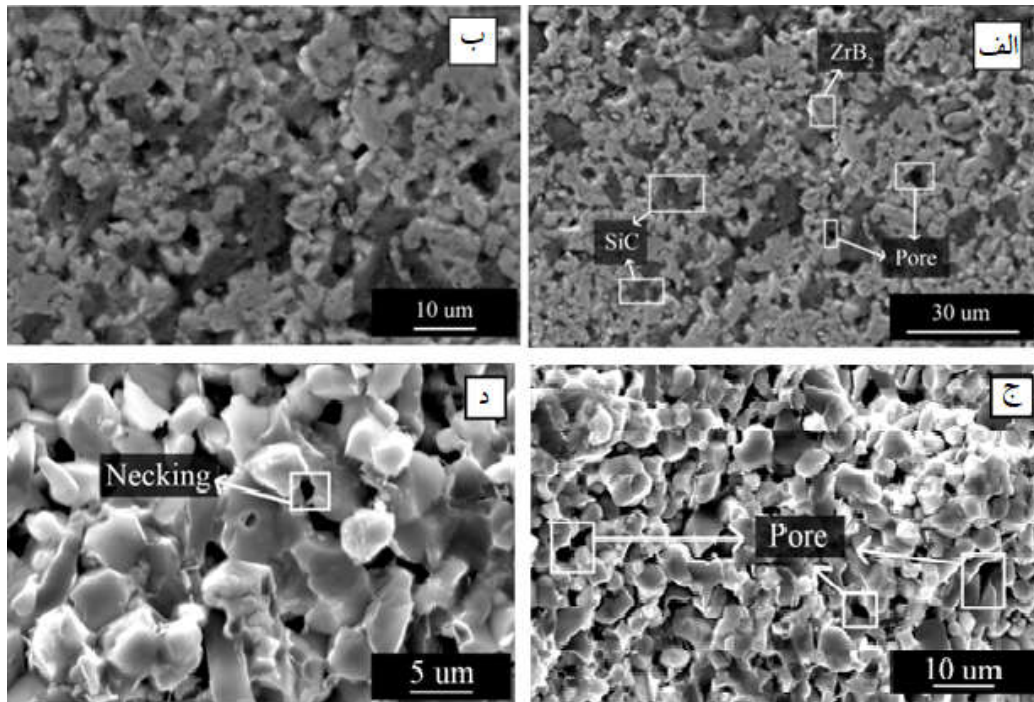
$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (5)$$

از طرف دیگر چون پیک‌های مربوط به ZrB<sub>2</sub> همراه با پهن‌شدگی و شیفته بیش‌تر از یک درجه به زوایای بالا است، می‌توان نتیجه گرفت که درصدی از زمینه ZrB<sub>2</sub> به صورت محلول جامد (Zr,Ti)B<sub>2</sub> تغییر فاز داده است. در کامپوزیت ZS10T پیک‌های مربوط به محلول جامد (Ti,Zr)C به دلیل افزایش درصد حجمی TiC با افزایش شدت همراه بوده است. همچنین پیک‌های مربوط به ZrB<sub>2</sub> نسبت به موقعیت پیک‌های کامپوزیت ZS5T حدود دو درجه شیفته به درجات بالاتر داشته که دلیل آن می‌تواند نفوذ بیش‌تر یون‌های Ti<sup>4+</sup> درون شبکه ZrB<sub>2</sub> نسبت به کامپوزیت ZS5T باشد. در کامپوزیت ZS15T شیفته بیش‌تری نسبت به کامپوزیت ZS10T مشاهده نشد؛ همچنین پیک مربوط به صفحه (۲۰۰) TiC نیز مشاهده شد که نشان‌دهنده عدم انحلال کامل TiC در زمینه ZrB<sub>2</sub> می‌باشد.

سنگوپتا و همکاران (۱۶)، با استفاده از نرم‌افزار HSC به بررسی واکنش‌های احتمالی در فرایند تف‌جوشی کامپوزیت ZrB<sub>2</sub>-SiC-TiC پرداختند، با توجه به اجزای موجود در مواد اولیه، واکنش‌های زیر محتمل است (روابط ۸-۶):

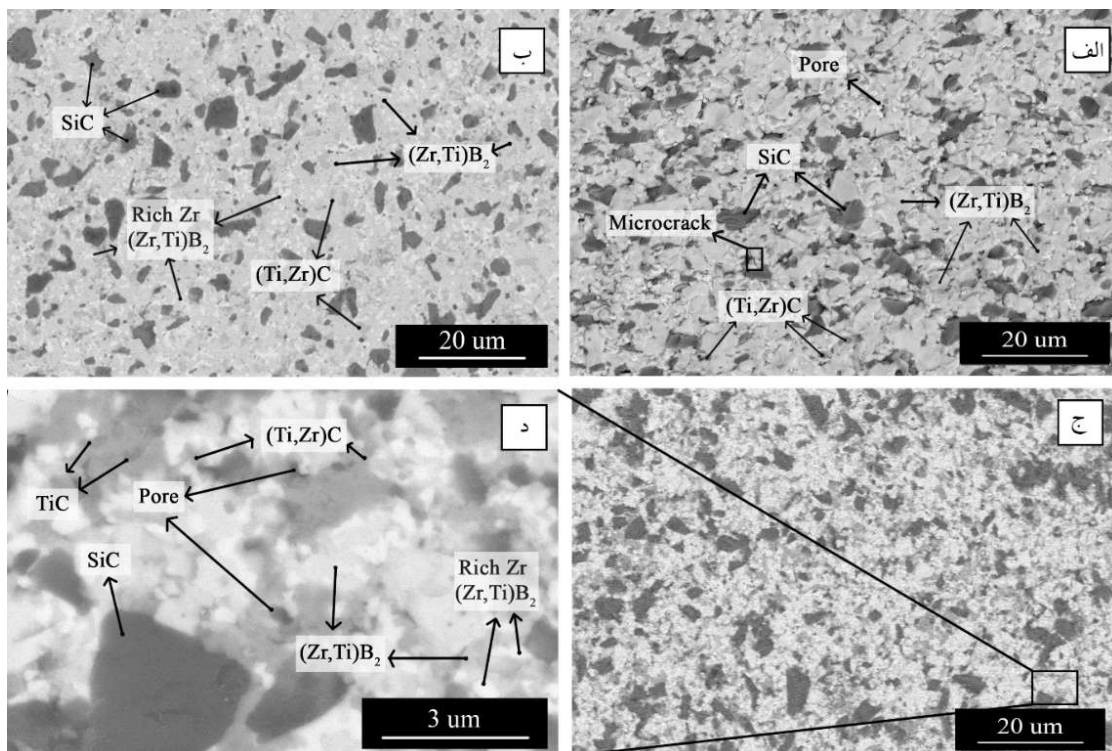






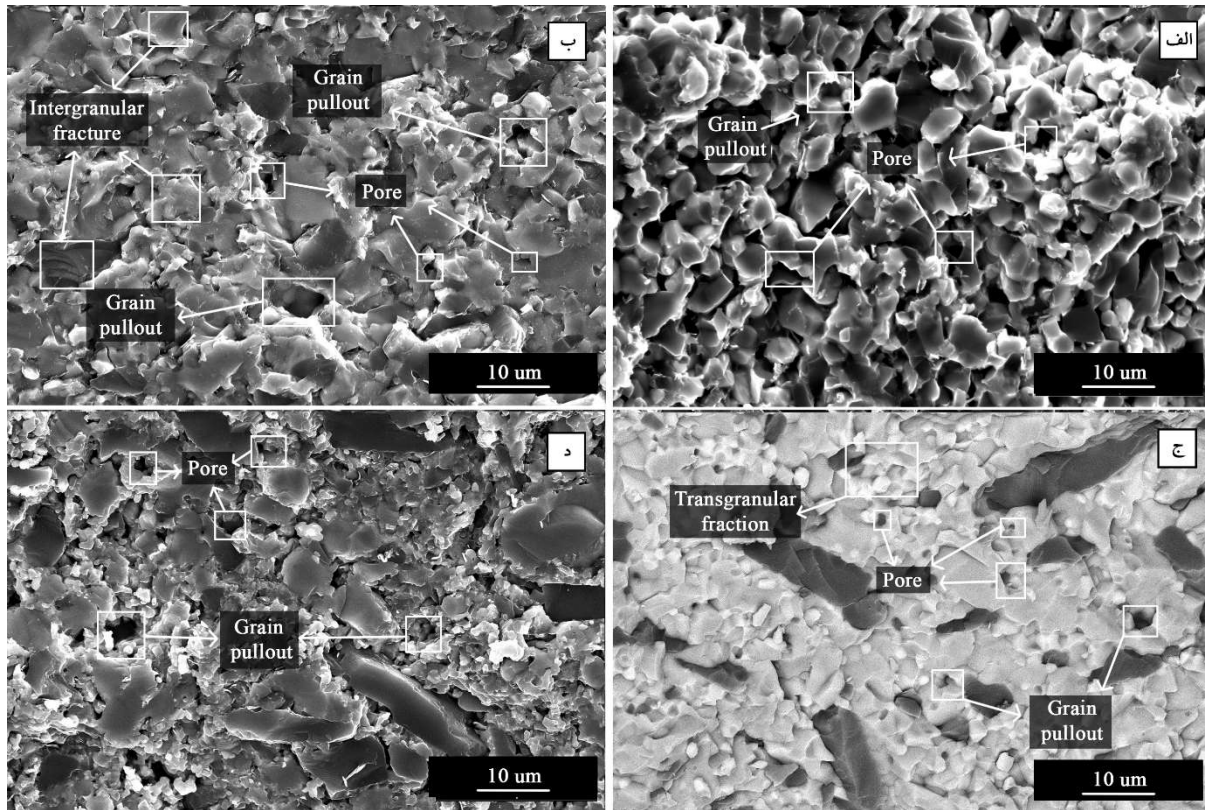
شکل ۳- تصاویر SEM سطح پولیش خورده از کامپوزیت SiC 20 vol% ZrB<sub>2</sub> تف جوشی شده در دمای ۱۸۰۰ °C در بزرگنمایی

(الف) ۳۰ μm، (ب) ۱۰ μm و تصاویر FESEM سطح شکست آن در بزرگنمایی (ج) ۱۰ μm و (د) ۵ μm.



شکل ۴- تصاویر FESEM از سطح پولیش شده کامپوزیت‌های (الف) ZS5T (ب) ZS10T (ج و د) ZS15T در مود BSE.





شکل ۵- تصویر FESEM از سطح شکست کامپوزیت (الف) ZS (ب) ZS5T (ج) ZS10T (د) ZS15T تفجوشی شده در دمای °C ۱۸۰۰.

است. مشاهده شد افزودن پنج درصد حجمی TiC، تأثیر چشم‌گیری در افزایش چگالی نسبی (حدود نه درصد) داشته و ساختار یکپارچه‌ای نیز ایجاد کرده است. افزایش ۱۰ درصد حجمی TiC به کامپوزیت پایه ZrB<sub>2</sub>-TiC تنها حدود دو درصد نسبت به پنج درصد حجمی TiC چگالی نسبی را افزایش داد و به بیشینه مقدار ۹۹ درصد رساند.

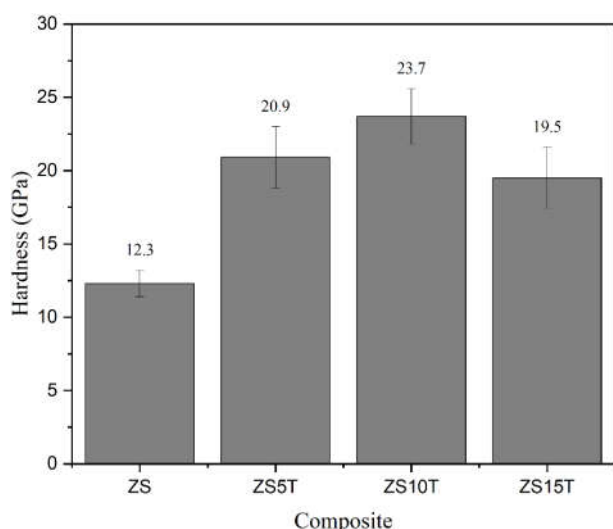
افزودن TiC از طریق واکنش با اکسیدهای سطحی ZrB<sub>2</sub> از تشکیل فاز محلول جامد (Ti,Zr)B<sub>2</sub> و همچنین با نفوذ اتمی Ti درون شبکه ZrB<sub>2</sub> موجب بهبود فرایند تراکم بدون رشد افراطی دانه می‌شود. با توجه به شکل (۵-ب و ج) مشاهده شد حضور TiC تا مقدار ۱۰ درصد حجمی موجب کاهش درصد تخلخل به میزان ۱۱ درصد و یکپارچگی زمینه شد. سنگوپتا و همکاران (۱۶)، موفق شدند با به‌کارگیری پنج درصد حجمی TiC در کامپوزیت ZrB<sub>2</sub>-25%VolSiC-5%VolTiC تراکم را تا پنج درصد بهبود بخشند و به چگالی نسبی ۹۹/۳ درصد دست

از آنجایی که اختلاف شعاع یونی Ti و Zr کم است، یون‌های Ti<sup>4+</sup> در شبکه ZrB<sub>2</sub> انحلال کامل دارند؛ لذا در تصاویر FESEM در مود BSE طیف مختلفی از رنگ‌های مربوط به محلول جامد (Zr,Ti)B<sub>2</sub> مشاهده می‌شود. با توجه به مثبت بودن انرژی آزاد گیبس (رابطه ۷) به لحاظ ترمودینامیکی، در بررسی آنالیز XRD و طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس<sup>۱۵</sup> اثری از ZrC و TiB<sub>2</sub> به‌صورت فاز مجزا مشاهده نشد. با توجه به شکل (۴)، به نظر می‌رسد افزودنی TiC با ۵ و ۱۰ درصد حجمی به‌طور کامل در زمینه ZrB<sub>2</sub>-SiC حل شده‌اند و اثری از TiC باقی‌مانده نیست. اما در کامپوزیت ZS15 به نظر می‌رسد در نقاطی تجمع TiC رخ داده و مقداری TiC حل‌نشده در زمینه به چشم می‌آید که با توجه به انحلال کامل Ti در ZrB<sub>2</sub> دلیل آن می‌تواند زمان محدود تفجوشی در بیشینه دما باشد.

در شکل (۵)، تصاویر FESEM از سطح شکست کامپوزیت‌های ZS(0-15)T در مود الکترون ثانویه<sup>۱۶</sup> ارائه شده

جدول ۴- تغییرات چگالی نسبی کامپوزیت ZS نسبت به درصد حجمی TiC

کامپوزیت	چگالی نسبی (%)
ZS	۸۸/۳ ± ۰/۱
ZS5T	۹۷/۵ ± ۰/۲
ZS10T	۹۹/۳ ± ۰/۱
ZS15T	۹۴/۸ ± ۰/۳



شکل ۶- نمودار تغییرات سختی برحسب درصد حجمی TiC در کامپوزیت پایه ZrB<sub>2</sub>-SiC

دو برابری سختی شد و به مقدار ماکسیمم ۲۳/۷۳ GPa رسید. اما با افزودن ۱۵ درصد حجمی TiC حدود ۱۷ درصد سختی کاهش پیدا کرد.

افزودن TiC با کاهش تخلخل‌های موجود در زمینه کامپوزیت ZS، افزایش چگالی نسبی و همچنین ایجاد ساختاری پیوسته‌تر موجب بهبود سختی شده است. همچنین TiC به وسیله تشکیل فازهای سخت (Zr,Ti)B<sub>2</sub> و (Ti,Zr)C در زمینه به دلیل ماهیت پیوند قوی بین Ti و B موجب افزایش سختی کامپوزیت پایه ZS شد. افزایش درصد حجمی TiC به میزان ۱۵ درصد، به دلیل عدم انحلال کامل TiC و باقی ماندن مقادیری از آن در زمینه و همچنین به دلیل عدم تطابق ضریب انبساط حرارتی TiC با زمینه موجب ایجاد تنش‌های باقی‌مانده حرارتی در زمینه می‌شود. از آنجایی‌که ماهیت این تنش‌ها در زمینه، کششی

یابند. بررسی تصویر FESEM از سطح شکست کامپوزیت ZS15T نشان داد (شکل ۵-د)، افزایش درصد حجمی TiC از ۱۰ درصد به ۱۵ درصد، موجب افزایش تخلخل شد. به نظر می‌رسد به دلیل حضور TiC باقی‌مانده در زمینه و عدم تطابق ضریب انبساط حرارتی TiC با زمینه، تنش‌های کششی در زمینه ایجاد شده است. همچنین به دلیل هدایت الکتریکی پایین (60 μΩ.cm) TiC (۱۷ μΩ.cm) نسبت به ZrB<sub>2</sub> (7.6 μΩ.cm) (۱۸) در نقاطی که TiC حضور دارد افزایش دما بیش‌تری نسبت به زمینه وجود داشته و تشکیل تمرکز حرارت<sup>۱۷</sup> می‌دهد (۱۶). این اختلاف دمایی، تنش‌های حرارتی ناشی از اختلاف ضریب انبساط حرارتی را بیش‌تر می‌کند. ماهیت این تنش‌ها در زمینه، کششی می‌باشد. این تنش‌های کششی می‌تواند در زمینه از اتصال فاز ثانویه با زمینه جلوگیری کند و زمینه یکپارچگی خود را از دست دهد. در جدول (۴) چگالی نسبی کامپوزیت‌های ZS(0-15)T اندازه‌گیری شده به روش ارشمیدس ارائه شده است. همچنین با توجه به شکل (۵-الف)، به دلیل عدم چسبندگی ذرات به هم و بیرون کشیده شدن دانه‌ها در سطح شکست، نسبت تخلخل به سطح بیش از مقدار اندازه‌گیری شده در روش ارشمیدس بود؛ اما در کامپوزیت‌های ZS(5-15)T نسبت تخلخل به سطح اندازه‌گیری شده از سطح شکست با چگالی اندازه‌گیری شده به روش ارشمیدس تطابق دارد.

### ۳-۳- سختی

در شکل (۶)، تغییرات سختی برحسب درصد حجمی TiC در کامپوزیت پایه ZrB<sub>2</sub>-SiC ارائه شده است. مشاهده شد، افزودن TiC تا ۱۰ درصد حجمی به کامپوزیت موجب افزایش حدود



استحکام خمشی کامپوزیت‌های سرامیکی وابسته به ترکیبات تشکیل دهنده، اندازه دانه و عیوب همچون میکرو ترک و تخلخل است. با افزودن ۱۰ درصد حجمی TiC و تشکیل محلول جامد  $(Zr,Ti)B_2$ ، از طریق کوچک‌تر شدن ابعاد شبکه و ایجاد تنش‌های فشاری در زمینه، ترک جهت رشد به انرژی بیش‌تری نیاز دارد لذا به‌نظر می‌رسد یکی از عوامل افزایش استحکام، تنش‌های فشاری ناشی از تشکیل محلول جامد در زمینه می‌باشد. همچنین با توجه مدل ارائه شده توسط رایس (رابطه ۱۱)، کاهش تخلخل موجب افزایش استحکام کامپوزیت می‌شود (۲۰).

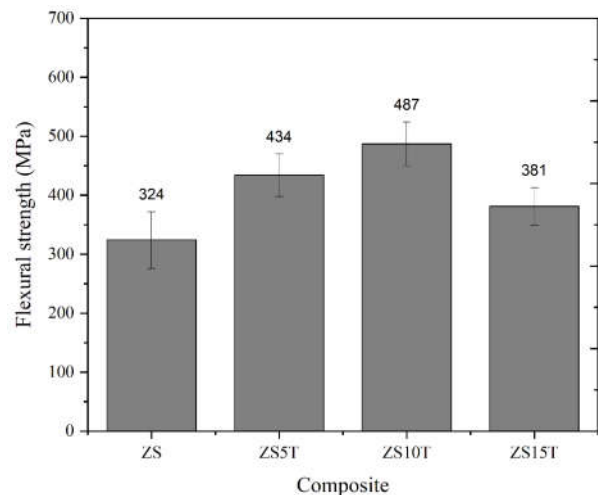
$$\sigma = \sigma_0 \exp(-bp) \quad (11)$$

با توجه به جدول (۴)، مشاهده شد افزودن ۱۰ درصد حجمی TiC موجب بهبود حدود ۱۱ درصد چگالی نسبی می‌شود؛ لذا عوامل دیگر در افزایش استحکام را می‌توان کاهش تخلخل و یکپارچگی زمینه به‌وسیله افزودن TiC در نظر گرفت. اما در کامپوزیت ZS15T به‌نظر می‌رسد تنش‌های پسماند ناشی از TiC حل‌نشده در زمینه که نتیجه آن جداشدن فاز ثانویه از زمینه، تشکیل میکرو ترک و تخلخل است، موجب کاهش استحکام خمشی شده است.

### ۳-۶- چقرمگی شکست

در شکل (۹)، تغییرات چقرمگی کامپوزیت ZS نسبت به درصد حجمی TiC ارائه شده است. مشاهده شد کامپوزیت ZS بدون افزودن TiC دارای چقرمگی کم  $4/2 \text{ MPa}\cdot\sqrt{m}$  می‌باشد. با افزودن ۵ و ۱۰ درصد حجمی TiC به کامپوزیت ZS به‌ترتیب چقرمگی حدود ۲۶ و ۳۵ درصد بهبود یافت و به ماکسیمم مقدار  $5/7 \text{ MPa}\cdot\sqrt{m}$  در کامپوزیت ZS10T رسید. با افزایش درصد حجمی TiC به ۱۵ درصد حجمی، چگالی کامپوزیت ZS15T نسبت به ZS10T حدود ۸ درصد کاهش یافت.

با توجه به مدل اشبی (رابطه ۱۲)، حضور تخلخل موجب افت چقرمگی می‌شود، همچنین تحقیقات بالک و همکارانش (۲۱) نشان داد، حضور کم‌تر از ۵ درصد تخلخل تأثیر چندانی در چقرمگی ندارد.



شکل ۸- نمودار تغییرات استحکام خمشی کامپوزیت پایه  $ZrB_2$ -20 vol% SiC نسبت به درصد حجمی TiC.

E و مدول الاستیک می‌باشد، همچنین اندیس r به تقویت‌کننده<sup>۱۸</sup>، اندیس m به زمینه<sup>۱۹</sup> و  $\Delta T$  به اختلاف دما مرحله نهایی تفجوشی تا دما سرد شدن اشاره دارد.

مقادیر مدول الاستیک محاسبه‌شده به روش نیلسون در کامپوزیت‌های ZS، ZS5T و ZS10T با مقدار اندازه‌گیری شده به روش پالس اکو هم‌خوانی دارد؛ اما در نمونه ZS15T به دلیل حضور تنش‌های پسماند ناشی از TiC باقی‌مانده در زمینه مدول اندازه‌گیری شده به روش پالس اکو کم‌تر از مقدار به‌دست‌آمده از روش محاسباتی نیلسون شد.

### ۳-۵- استحکام خمشی

در شکل (۸)، نمودار تغییرات استحکام خمشی نسبت به درصد حجمی TiC در کامپوزیت ZS ارائه شده است. مشاهده شد، افزایش مقدار TiC تا ۱۰ درصد حجمی موجب بهبود ۲۴ درصدی استحکام خمشی شده و به ماکسیمم مقدار  $4/7 \text{ MPa}$  افزایش یافته است. این در حالی است که با افزایش درصد حجمی TiC به ۱۵ درصد حجمی، موجب کاهش ۲۱ درصدی استحکام خمشی نسبت به کامپوزیت ZS10T شد. در پژوهشی که توسط سنگویتا و همکاران (۱۶) انجام شد، بعد از افزودن TiC به ترکیب  $ZrB_2$ -SiC استحکام خمشی به‌طور قابل توجهی افزایش پیدا کرد.

تنش اعمالی جبران می‌کند.

$$\sigma = \sqrt{\frac{2E\gamma_s}{\pi c}} \quad (13)$$

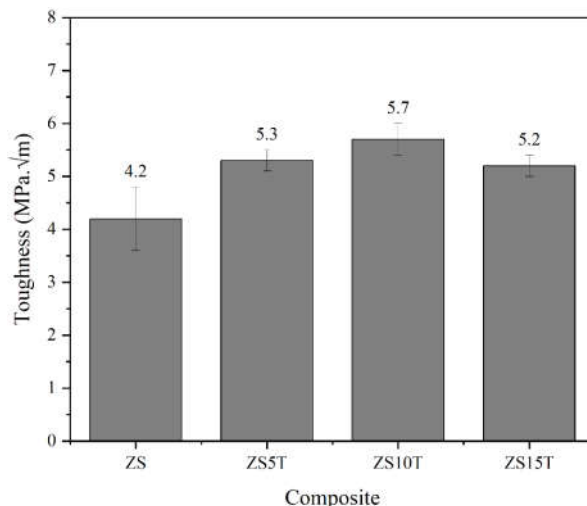
حضور تنش‌های فشاری در زمینه موجب استهلاک انرژی کرنش کشسانی در زمینه شده، لذا ترک برای رشد و ایجاد سطح جدید نیاز به تنش بیش‌تری دارد. در واقع با ایجاد تنش‌های فشاری در زمینه، تنش بحرانی جهت رشد ترک افزایش می‌یابد که به معنای افزایش چقرمگی شکست است (۲۱). با توجه به آنالیز XRD و تصاویر FESEM مشاهده شد تا ۱۰ درصد حجمی TiC به‌طور کامل در زمینه حل‌شده و TiC باقی‌مانده در ساختار مشاهده نشد. لذا تصور می‌شود افزایش درصد حجمی محلول جامد  $(Zr,Ti)B_2$  در کامپوزیت ZS10T نسبت به ZS5T موجب افزایش چقرمگی شکست شده است. در شکل (۱۰) مسیر رشد ترک در کامپوزیت ZS15T در دو مود SE (الف) و BSE (ب)، ارائه شده است.

با توجه به شکل (۱۰)، مشاهده شد در نواحی که تنش‌های پسماند حرارتی و همچنین تنش فشاری ناشی از تشکیل محلول جامد به وجود آمده است، انحراف ترک حاصل می‌شود. هرچه تعداد زوایای انحراف ترک بیش‌تر باشد ترک برای رشد مسیر بیش‌تری را طی می‌کند؛ در واقع انرژی بیش‌تری برای رشد ترک نیاز است که به معنی افزایش چقرمگی شکست است.

با توجه به جدول (۴)، در کامپوزیت ZS15T حضور TiC حل‌نشده در زمینه و عدم چسبندگی کامل فاز ثانویه به زمینه منجر به کاهش چگالی نسبی ( $p=0.94$ ) شد. لذا تصور می‌شود کاهش چقرمگی ZS15T نسبت به ZS10T به دلیل افزایش درصد تخلخل به میزان ۶ درصد است.

#### ۴- نتیجه‌گیری

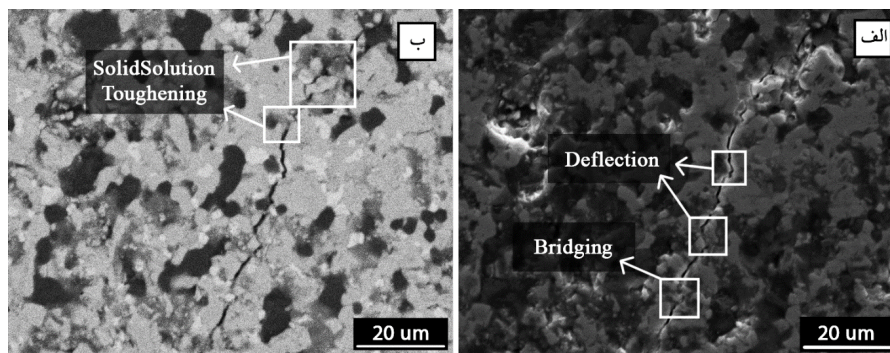
تحقیقات نشان داده است که انحلال کامل ۱۰ درصد حجمی TiC در زمینه کامپوزیت ZrB<sub>2</sub>-20 vol% SiC تنها در دمای تف‌جوشی بالای ۱۸۰۰ °C ممکن است و در دماهای پایین‌تر از ۱۸۰۰ °C مقداری TiC به‌صورت حل‌نشده در زمینه باقی می‌ماند. همچنین، کامپوزیت ZrB<sub>2</sub>-20 vol% SiC - 10 vol% TiC



شکل ۹- تغییرات چقرمگی کامپوزیت ZrB<sub>2</sub>-20 vol% SiC نسبت به تغییر درصد حجمی TiC.

$$K_{IC} = K_{IC0}(1-p)^m \quad (12)$$

در رابطه فوق  $K_{IC0}$ ،  $K_{IC}$ ،  $p$  و  $m$  به ترتیب چقرمگی شکست، چقرمگی شکست بدون تخلخل، درصد تخلخل و عدد تجربی است. با توجه به جدول (۳)، کامپوزیت ZS حدود ۱۲ درصد تخلخل دارد؛ لذا افزایش مقدار چگالی ZS5T نسبت به کامپوزیت ZS می‌تواند به دلیل کاهش تخلخل به دلیل حضور فاز TiC باشد. بر اساس چگالی اندازه‌گیری شده به روش ارشمیدس (جدول ۴)، چگالی نسبی ZS5T و ZS10T به ترتیب ۹۷ و ۹۹ درصد است. از آنجایی که در کامپوزیت‌های با درصد تخلخل کم‌تر از ۵ درصد، اثر تخلخل بر چقرمگی ناچیز است، عامل دیگری در افزایش چقرمگی مؤثر است. همان‌طور که گفته شد، Ti به دلیل اختلاف کم شعاع اتمی نسبت به Zr قابلیت انحلال کامل در شبکه هگزاگونال ZrB<sub>2</sub> را دارد. از آنجایی که اندازه یون‌های  $Ti^{4+}$  نسبت به یون‌های  $Zr^{4+}$  ۹ درصد کوچک‌تر است، نفوذ یون‌های  $Ti^{4+}$  در شبکه ZrB<sub>2</sub> موجب ایجاد اعوجاج در شبکه و ایجاد تنش‌های فشاری می‌شود. با توجه به نظریه گریفیت و اوروان (۲۲) در شکست ترد (رابطه ۱۳)، در صورتی که تحت تنش ثابت طول ترک افزایش یابد و تغییری در انرژی سیستم ایجاد نشود، ترک انرژی لازم جهت تشکیل سطح جدید را از طریق کاهش کرنش کشسان ناشی از



شکل ۱۰- تصویر SEM از مسیر رشد ترک در کامپوزیت  $ZrB_2-20 \text{ vol}\% \text{ SiC} - 15 \text{ vol}\% \text{ TiC}$  در مود الف (SE و ب) BSE.

### تشکر و سپاسگزاری

این تحقیق حمایت خاصی از مؤسسات عمومی، صنعتی و غیرانتفاعی دریافت نکرده است.

### تضاد منافع

نویسندگان مقاله اذعان دارند هیچ نوع تضاد منفعی با شخص، شرکت یا سازمانی برای این پژوهش ندارند.

که در دمای  $1800^\circ \text{C}$  تفجوشی شده است، بیشترین سختی ( $23/73 \text{ GPa}$ )، مدول الاستیک ( $463/73 \text{ GPa}$ )، استحکام خمشی ( $487/71 \text{ GPa}$ ) و چقرمگی شکست ( $5/7 \text{ Mpa}\cdot\sqrt{\text{m}}$ ) را از خود نشان می‌دهد. درعین حال، افزایش درصد TiC در ترکیب  $ZrB_2-20 \text{ vol}\% \text{ SiC}$  منجر به کاهش خواص مکانیکی کامپوزیت از جمله سختی، استحکام خمشی و چقرمگی شکست می‌شود.

### واژه‌نامه

1. ultra-high temperature ceramic's (UHTCs)
2. self-diffusion
3. borosilicate
4. spark plasma sintering (SPS)
5. multi-stage spark plasma sintering (MS-SPS)
6. necking
7. ball mill
8. thermocouple
9. pyrometer
10. X-ray diffraction (XRD)
11. secondary electron microscope (SEM)
12. field emission scanning electron microscopy (FESEM)
13. pulse echo
14. backscatter electron (BSE)
15. energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS)
16. secondary electron (SE)
17. hot spot
18. reinforcement
19. matrix

### مراجع

1. Magnuson M, Hultman L, Högborg H. Review of transition-metal diboride thin films. *Vacuum*. 2022; 196:110567. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110567>
2. Rueschhoff LM, Carney CM, Apostolov ZD, Cinibulk MK. Processing of fiber-reinforced ultra-high temperature ceramic composites: A review. *Int J Ceram Eng Sci*. 2020;2(1):22–37. <https://doi.org/10.1002/ces2.10033>
3. Guo SQ. Densification of  $ZrB_2$ -based composites and their mechanical and physical properties: A review. *J Eur Ceram Soc*. 2009;29(6):995–1011. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.11.008>
4. Fahrenholtz WG, Hilmas GE, Talmy IG, Zaykoski JA. Refractory diborides of zirconium and hafnium. *J Am Ceram Soc*. 2007;90(5):1347–64. <https://doi.org/10.1002/ces2.10033>
5. Istgaldi H, Shahedi Asl M, Shahi P, Nayebi B, Ahmadi Z. Solid solution formation during spark plasma sintering of  $ZrB_2$ -TiC-graphite composites. *Ceram Int*. 2020;46(3):2923–30. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.287>



6. Hong CQ, Zhang XH, Li WJ, Han JC, Meng SH. A novel functionally graded material in the ZrB<sub>2</sub>-SiC and ZrO<sub>2</sub> system by spark plasma sintering. *Mater Sci Eng A*. 2008;498(1-2):437-41. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.08.032>
7. Luning Zhang, Dušan A. Pejaković, Jochen Marschall MG. Thermal and Electrical Transport Properties of Spark Plasma-Sintered HfB<sub>2</sub> and ZrB<sub>2</sub> Ceramics', *Am Ceram Soc*. 2011;94(8):2562-70. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2011.04411.x>
8. Purwar A, Mukherjee R, Ravikumar K, Ariharan S, Gopinath NK, Basu B. Development of ZrB<sub>2</sub>-SiC-Ti by multi stage spark plasma sintering at 1600°C. *J Ceram Soc Japan*. 2016;124(4):393-402. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.15260>
9. Ghafuri F, Ahmadian M, Emadi R, Zakeri M. Effects of SPS parameters on the densification and mechanical properties of TiB<sub>2</sub>-SiC composite. *Ceram Int*. 2019;45(8):10550-7. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.02.119>
10. Asl MS, Nayebi B, Ahmadi Z, Zamharir MJ, Shokouhimehr M. Effects of carbon additives on the properties of ZrB<sub>2</sub>-based composites: A review. *Ceram Int*. 2018;44(7):7334-48. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.214>
11. Fattahi M, Azizian-Kalandaragh Y, Delbari SA, Sabahi Namini A, Ahmadi Z, Shahedi Asl M. Nano-diamond reinforced ZrB<sub>2</sub>-SiC composites. *Ceram Int*. 2020;46(8):10172-9. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.008>
12. Istgaldi H, Nayebi B, Ahmadi Z, Shahi P, Asl MS. Characterization of ZrB<sub>2</sub>-TiC composites reinforced with short carbon fibers. *Ceram Int*. 2020;46(14):23155-64. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.095>
13. Lugovy M, Slyunyayev V, Orlovskaya N, Mitrentsis E, Aneziris CG, Graule T. Temperature dependence of elastic properties of ZrB<sub>2</sub>-SiC composites. *Ceram Int*. 2015;1-7. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.10.044>
14. Ivashchenko VI, Turchi PEA, Gonis A, Ivashchenko LA, Skrynskii PL. Electronic Origin of Elastic Properties of Titanium Carbonitride Alloys. 2006;37 (December):3391-6. <https://doi.org/10.1007/s11661-006-1031-9>
15. Mohamed JJ, Salim SAS, Ahmad ZA. Comparative Study on the Effect of Zr<sup>4+</sup> and Ca<sup>2+</sup> Doping on the Properties of NiO. *Procedia Chem*. 2016;19:949-54. <https://doi.org/10.1016/j.proche.2016.03.140>
16. Sengupta P, Sahoo SS, Bhattacharjee A, Basu S, Manna I. Effect of TiC addition on structure and properties of spark plasma sintered ZrB<sub>2</sub>-SiC-TiC ultrahigh temperature ceramic composite. *J Alloys Compd*. 2021;850:156668. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156668>
17. Grigoriev S, Volosova M, Peretyagin P, Seleznev A, Okunkova A, Smirnov A. The Effect of TiC Additive on Mechanical and Electrical Properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramic. *Appl Sci*. 2018 Nov 26;8(12):2385. <https://www.mdpi.com/2076-3417/8/12/2385>
18. Neuman EW, Harrington GJK, Hilmas GE, Fahrenholtz WG. Elevated temperature electrical resistivity measurements of zirconium diboride using the van der Pauw Method. *J Am Ceram Soc*. 2019 Dec 24;102(12):7397-404. <https://doi.org/10.1111/jace.16636>
19. Sharma A, Karunakar DB. Effect of SiC and TiC addition on microstructural and mechanical characteristics of microwave sintered ZrB<sub>2</sub> based hybrid composites. *Ceram Int*. 2021;47(18):26455-64. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.058>
20. Galizia P, Zoli L, Sciti D. Impact of residual stress on thermal damage accumulation, and Young's modulus of fiber-reinforced ultra-high temperature ceramics. *Mater Des*. 2018;160:803-9. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2018.10.019>
21. Balak Z, Shahedi Asl M, Azizieh M, Kafashan H, Hayati R. Effect of different additives and open porosity on fracture toughness of ZrB<sub>2</sub>-SiC-based composites prepared by SPS. *Ceram Int*. 2017;43(2):2209-20. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.005>
22. Lajtai EZ. A theoretical and experimental evaluation of the Griffith theory of brittle fracture. *Tectonophysics*. 1971 Feb; 11(2): 129-56. [https://doi.org/10.1016/0040-1951\(71\)90060-6](https://doi.org/10.1016/0040-1951(71)90060-6)