

بررسی اثر دما بر ریزساختار و خواص مکانیکی کامپوزیت سرامیکی فوق دما بالا

ZrB₂-SiC-TiC به روش تف جوشی پلاسمای جرقه‌ای چندمرحله‌ای

سپهر پوربحرینی و مهدی احمدیان*

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

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۴/۵؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۵/۲۸)

<https://doi.org/10.47176/jame.43.4.1064>

چکیده: تف جوشی ZrB₂ به دلیل ماهیت کووالانسی و دمای تف جوشی بالا با چالش مواجه است. بررسی تحقیقات قبلی نشان داد، حضور حداکثر ۲۰ درصد حجمی SiC در میان افزودنی‌های پیشنهادشده، موجب بهبود فرایند تف جوشی و خواص مکانیکی کامپوزیت پایه ZrB₂ شده است. هدف پژوهش، ساخت و مشخصه‌یابی کامپوزیت سرامیکی فوق دما بالا پایه ZrB₂-20 vol% SiC به روش تف جوشی پلاسمای جرقه‌ای با روش چندمرحله‌ای در دماهای مختلف و بررسی اثر آن بر رفتار افزودنی TiC و خواص مکانیکی کامپوزیت است. لذا اثر دما بر روی ریزساختار و خواص مکانیکی از دمای ۱۶۰۰ تا ۱۹۰۰ درجه سانتی‌گراد و فشار ۳۰ مگاپاسکال و افزودنی ۱۰ درصد حجمی TiC بررسی شد. افزودن TiC تا ۱۰ درصد حجمی به کامپوزیت ZrB₂-20 vol% SiC و تف جوشی آن تحت دمای ۱۸۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ماند پنج دقیقه، به دلیل تشکیل محلول جامد (Zr,Ti)B₂ و (Ti,Zr)C در زمینه و واکنش با اکسیدهای سطحی پودر ZrB₂ نظیر ZrO₂ و B₂O₃ 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) شد؛ مقایسه نتایج این پژوهش نسبت به تحقیقات قبل نشان داد استفاده از تف جوشی پلاسمای جرقه‌ای با روش چندمرحله‌ای به جای تف جوشی پلاسمای جرقه‌ای تک‌مرحله‌ای موجب کاهش دما و زمان ماند جهت رسیدن به تراکم بالای ۹۹ درصد شد. همچنین نتایج نشان داد افزایش بیشینه دمای تف جوشی به ۱۹۰۰ درجه سانتی‌گراد در کامپوزیت ZrB₂-20 vol% SiC - 10 vol% TiC موجب رشد افراطی دانه و کاهش جزئی چگالی نسبی به مقدار یک درصد می‌شود.

واژه‌های کلیدی: سرامیک فوق دما بالا، کامپوزیت‌های سرامیکی، دی‌بورید زیرکونیوم، کاربید سیلیسیوم، کاربید تیتانیوم، تف جوشی پلاسمای جرقه‌ای چندمرحله‌ای، محلول جامد.

* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: ahmadian@iut.ac.ir

Investigation of the Effect of Temperature on the Microstructural and Mechanical Properties of the Ultra-High Temperature Ceramic Composite ZrB₂-SiC-TiC Using the Multi-Step Spark Plasma Sintering Method

S. Pourbahraani and M. Ahmadian*

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

ABSTRACT

The sintering of ZrB₂ presents significant challenges due to its covalent bonding and the high temperatures required for the process. Prior research has demonstrated that incorporating up to 20% by volume of SiC as an additive can enhance both the sintering process and the mechanical properties of ZrB₂-based composites. The objective of this study was to fabricate and characterize an ultra-high temperature ceramic composite composed of ZrB₂ containing 20 vol. % SiC, utilizing the Spark Plasma Sintering (SPS) method with a multi-step approach at various temperatures. Additionally, the study sought to investigate the influence of a TiC additive on the microstructural evolution and mechanical properties of the composite. The research focused on assessing the impact of sintering temperature, ranging from 1600°C to 1900°C under a pressure of 30 MPa, in the presence of a 10 vol. % TiC additive. The introduction of up to 10% by volume of TiC into the ZrB₂-20 vol. % SiC composite, followed by sintering at 1800°C for 5 minutes, resulted in the formation of (Zr,Ti)B₂ and (Ti,Zr)C solid solutions within the matrix. These solid solutions, along with reactions involving surface oxides such as ZrO₂ and B₂O₃, contributed to a 15% increase in relative density. Furthermore, notable enhancement was observed in the mechanical properties, including a 14% increase in hardness, a 12% increase in elastic modulus, a 20% increase in fracture strength, and an 8% increase in fracture toughness. A comparative analysis with previous studies revealed that employing a multi-step SPS technique, as opposed to a single-step process, significantly reduced the temperature and time of the process to achieve a relative density exceeding 99%. However, it was also observed that increasing the maximum sintering temperature to 1900°C in the ZrB₂-20 vol. % SiC-10 vol. % TiC composite resulted in excessive grain growth and a slight decrease in relative density by approximately 1%.

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

۱- مقدمه

از جمله ترکیباتی که اخیراً توجه محققان را جهت ساخت UHTCs به خود جلب کرده است، ZrB₂ بوده که به دلیل برخورداری از مجموعه‌ای از خواص مناسب شامل دمای ذوب بسیار بالا (۳۲۴۵ °C)، سختی بالا (۲۳ GPa)، مدول الاستیک بالا (۴۸۹ GPa)، هدایت حرارتی بسیار بالا (۶۰ W/mK) و چگالی نسبتاً پایین (۶/۱۲ g/cm³) می‌باشد (۳). با این حال، ZrB₂ خالص و تک فاز به دلیل چقرمگی شکست نسبتاً پایین \sqrt{m} (۲/۴-۴/۸) MPa و نیاز به انرژی زیاد جهت تفجوشی و همچنین مقاومت کم نسبت به اکسایش (۵)، دارای ضعف می‌باشد. مطالعات قبلی نشان داد افزودن ۲۰ تا ۳۰ درصد حجمی SiC، به دلیل واکنش با اکسیدهای سطحی پودر ZrB₂ نظیر ZrO₂ و B₂O₃، موجب کاهش بیشینه دمای مورد نیاز تفجوشی و همچنین بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت‌های

مقاومت مواد در برابر شرایط سخت کاری، توجه محققان را به بررسی سرامیک‌های فوق دما بالا^۱ جلب کرده است. این شرایط کاری سخت را می‌توان شامل تأثیر دمای بالا، واکنش‌های شیمیایی، تنش‌های مکانیکی، تشعشعات و سایش بر روی استحکام ماده دانست. کاربردهای این دسته از مواد را می‌توان در زمینه میکروالکترونیک‌ها، ابزار برش، الکتروود با دمای کاری بالا، سطوح مقاوم به سایش مشاهده کرد (۱). علی‌رغم گزارش‌های بسیار زیادی که در مقالات و ژورنال‌ها، حول این دسته از سرامیک‌ها انجام شده است، کماکان مرز مشخصی برای تفکیک کردن UHTCs از دیگر سرامیک‌ها وجود ندارد. با این وجود به‌طور کلی UHTCs، به دسته‌ای از سرامیک‌ها گفته می‌شود که دمای ذوب بالاتر از ۳۰۰۰°C داشته باشند (۲).

در ساختار جلوگیری کرده و همچنین مانع تجزیه ترکیبات می شود (۹).

باین حال استفاده از کامپوزیت های $ZrB_2-20/30 \text{ vol\% SiC}$ محدودیت های زیادی را به همراه دارد، به عنوان مثال نیاز به دمای تفجوشی نسبتاً بالا (۱۹۵۰-۱۹۰۰ درجه سانتی گراد در صورت استفاده از فرایند SPS و HP) و مقاومت ضعیف به اکسایش در دمای بالا منجر به تشکیل منطقه خالی از SiC شده و نتیجه آن از دست دادن استحکام بالک در دماهای بالا می شود (۱۱-۱۳). برای پیشگیری از این مشکلات، گروه های تحقیقاتی زیادی به بررسی چندین ماده افزودنی فلزی و سرامیکی مانند TiB_2 ، Ni (۱۴)، Ti (۱۰)، V (۱۵)، Ta (۱۶)، $TaSi_2$ (۱۷)، AlN (۱۸)، ZrC (۱۹)، WC (۲۰)، Si_3N_4 (۲۱)، $MoSi_2$ (۲۲)، BN (۲۳ و ۲۴) و CNT (۲۶)، الیاف کربنی (۲۷) و گرافن (۲۸) پرداخته اند. کاربرد تیتانیوم (TiC)، به عنوان یک ماده افزودنی در زمینه ZrB_2 می تواند موجب تشکیل محلول جامد و بهبود خواص مکانیکی شود. همچنین به نظر می رسد TiC (گروه فضایی: Fm-3m)، با برخورداری از ویژگی هایی مانند چگالی نسبتاً پایین ($4/91 \text{ g/cm}^3$)، ظرفیت حرارتی کم ($33/8 \text{ J/mol.K}$)، دمای ذوب بالا (۳۰۶۷ درجه سانتی گراد)، سختی بالا (۲۸/۳۵ GPa)، استحکام شکست مناسب (MPa) (۲۴۰) و مدول الاستیک بالا (۴۴۸ GPa)، افزودنی مناسبی برای کامپوزیت پایه ZrB_2-SiC می باشد (۲۹). از آنجاکه اثربخشی TiC در زمینه ZrB_2 به شرایط تفجوشی، خصوصاً دما وابسته است و اطلاعات کافی در این زمینه وجود ندارد، لذا به بررسی دقیق تر جهت یافتن شرایط بهینه برای ساخت کامپوزیت $ZrB_2-SiC-TiC$ نیاز است.

در این پژوهش به بررسی تأثیر دما بر متراکم شدن، ریزساختار و خواص مکانیکی نظیر سختی، استحکام خمشی، مدول الاستیک و چقرمگی شکست کامپوزیت $ZrB_2-20 \text{ vol\% SiC}$ پرده شده است. بدین منظور مواد اولیه پس از فرایند مخلوط کردن در فشار ۳۰ MPa در بیشینه دماهای ۱۶۰۰، ۱۷۰۰، ۱۸۰۰ و ۱۹۰۰ درجه سانتی گراد به

ZrB_2-SiC می شود (۵ و ۶) در چند سال اخیر، ساخت کامپوزیت UHTC پایه $ZrB_2-20 \text{ vol\% SiC}$ توسط روش پرس گرم^۲ (۶ و ۷) و تفجوشی پلاسمای جرقه ای^۳ (۸)، توجه محققان را به خود جلب کرده است. SPS به عنوان یک روش نوین برای ساخت مواد پیشرفته در دهه اخیر مورد استفاده قرار گرفته است. سرامیک های فوق دما بالای بورایدی به دلیل ماهیت پیوند کووالانسی بین فلز و بور، جهت تفجوشی شدن با چالش مواجه اند و به دمای بالا ۲۰۰۰ درجه سانتی گراد نیاز دارد (۶ و ۹). از طرف دیگر انجام فرایند تفجوشی در این دما و دماهای بالاتر، موجب رشد افراطی دانه ها و افت خواص مکانیکی می شود، به همین منظور جهت جلوگیری از رشد افراطی دانه از روش های نوین مانند SPS به جای HP استفاده می شود. همچنین به نظر می رسد می توان با کنترل شرایط تفجوشی و استفاده از روش هایی مانند تفجوشی پلاسمای جرقه ای - چندمرحله ای^۴، بیشینه دما و زمان ماند کامپوزیت در بیشینه دما را می توان کاهش داد. این امر موجب موکول کردن بخشی از فرایند تفجوشی، مانند فعال سازی سطح و ایجاد گلوئی^۵، به دماهای پایین تر و دستیابی به تراکم کامل در بیشینه دما در زمان کم تر می شود (۱۰).

مکانیزم متراکم کردن مواد در SPS مشابه HP است با این تفاوت که در روش HP گرمای مورد نیاز از یک منبع خارجی و به شکل غیرمستقیم تأمین می شود، اما در SPS به دلیل مقاومت الکتریکی موجود در محل اتصال ذرات پودر، عبور جریان الکتریکی پالسی از این نقاط، موجب بالا رفتن دما در نقطه اتصال ذرات پودر می شود؛ لذا این فرایند امکان دستیابی به نرخ رشد بسیار بالای دما را فراهم می کند. علاوه بر آن تمرکز حرارت دقیقاً در نقاط مورد نظر یعنی محل اتصال ذرات پودر بوده که نتیجه آن، رسیدن به تراکم بالا در زمان کم است. به دلیل ویژگی های فوق الذکر، این فرایند امکان تفجوشی سرامیک ها که درجه تفجوش پذیری آن ها کم است و نیاز به دما و زمان ماند بالا دارند را تسهیل می کند، علاوه بر این به دلیل زمان کم فرایند، از رشد بی رویه دانه ها و ایجاد میکروترک

جدول ۱- نام اختصاری کامپوزیت‌های ساخته‌شده در این پژوهش

نام اختصاری	ترکیب کامپوزیت
ZS	ZrB ₂ -20 vol% SiC
ZS10T	ZrB ₂ -20 vol% SiC – 10 vol% TiC

روش SPS چندمرحله‌ای تف‌جوشی و خواص آن جهت انتخاب دمای بهینه بررسی شد.

۲- مواد و روش تحقیق

۱-۲- مواد

در پژوهش حاضر از دی‌بورید زیرکونیوم (ZrB₂) با خلوص ۹۹ درصد تولید شرکت هونگوو نانو با اندازه پودر کوچک‌تر از ۱۱ μm و ۵ μm برابر برای ۵، سیلیسیوم کاربید (SiC) با خلوص ۹۹ درصد با اندازه پودر کوچک‌تر از ۱۰ μm و ۷ μm برابر برای ۷ تولید شرکت سیگما آلدریج، تیتانیوم کاربید (TiC) با خلوص ۹۹ درصد با اندازه پودر کوچک‌تر از ۲ μm و ۱ μm برابر برای ۱ تولید شرکت سیگما آلدریج استفاده شده است. جهت تسهیل در اشاره به نوع کامپوزیت در این پژوهش برای هر کامپوزیت با توجه به درصد وزنی افزودنی‌ها نام اختصاری در نظر گرفته‌شده که در جدول (۱) ارائه شده است.

۲-۲- روش تحقیق

۱-۲-۲- مخلوط‌سازی کامپوزیت

به‌منظور پرهیز از به هم چسبیدن ذرات افزودنی مشابه در کامپوزیت، در نتیجه افت خواص و ایجاد خواص یکسان در تمام نقاط، ایجاد مخلوطی همگن حائز اهمیت است. بدین منظور پس از وزن کردن مقادیر موردنیاز از هر جزء، اجزاء کامپوزیت به‌وسیله آسیاب سیاره‌ای 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

جدول ۲- جدول دماهای استفاده‌شده در فرایند SPS

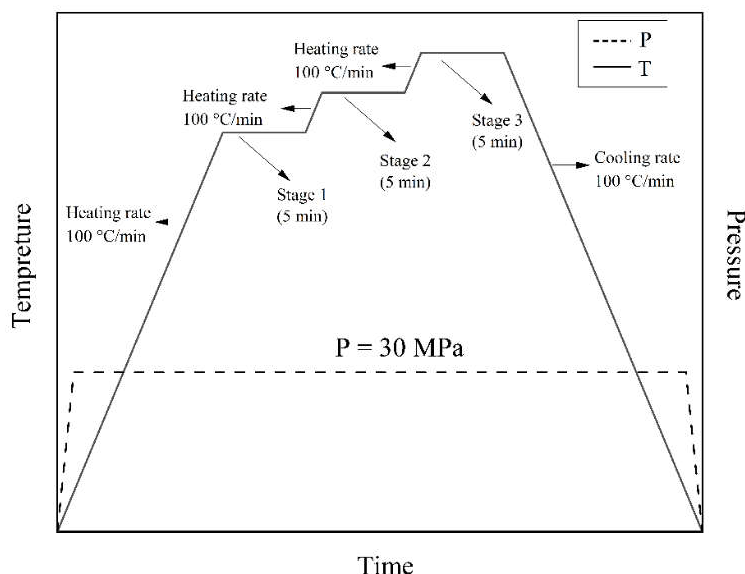
دما (°C)	مرحله ۱	مرحله ۲	مرحله ۳
T ₁	۱۴۰۰	۱۵۰۰	۱۶۰۰
T ₂	۱۵۰۰	۱۶۰۰	۱۷۰۰
T ₃	۱۶۰۰	۱۷۰۰	۱۸۰۰
T ₄	۱۷۰۰	۱۸۰۰	۱۹۰۰

پودر پنج به یک (۵:۱) (۳۰)، استفاده شد. بعد از فرایند آسیاکاری، دوغاب حاصل به‌وسیله خشک‌کن در دمای ۷۰°C به مدت ۲۴ ساعت خشک و به‌وسیله مش ۶۰ دانه‌بندی شد.

۲-۲-۲- تف‌جوشی

جهت تف‌جوشی کردن کامپوزیت‌های مدنظر، روش تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای چندمرحله‌ای (MS-SPS)، مورد استفاده قرار گرفت. در این پژوهش نرخ رشد و کاهش دما ۱۰۰ °C/min، زمان ماند در هر مرحله پنج دقیقه و اختلاف دما هر مرحله ۱۰۰ °C در نظر گرفته شد (شکل ۱). بیشینه دماها در این پژوهش ۱۶۰۰، ۱۷۰۰، ۱۸۰۰ و ۱۹۰۰ درجه سانتی‌گراد در نظر گرفته شده است که جهت سهولت در نام‌گذاری به ترتیب در دسته دماهای T₁، T₂، T₃ و T₄ قرار گرفته‌اند (جدول ۲). قالب استفاده‌شده در این پژوهش از جنس گرافیت بوده و از دو سنبه و یک استوانه توخالی تشکیل شده است. سنبه بالایی، دارای یک سوراخ ته‌بسته جهت اندازه‌گیری دما به‌وسیله پایرومتر^۶ می‌باشد. دستگاه SPS مورد استفاده در این پژوهش، توسط شرکت KPF ایران ساخته شده است که حداکثر خروجی جریان آن برابر با ۵۰۰۰ آمپر و حداکثر خروجی ولتاژ آن برابر با هشت ولت می‌باشد. بین تمامی سطوح و پودر فشرده‌شده به‌منظور جلوگیری از چسبیدن نمونه به قالب و ایجاد سطح تماس کامل بین پودر و سنبه‌ها کاغذ گرافیتی قرار می‌گیرد.

جهت شروع فرایند تف‌جوشی، قالب حاوی پودر درون محفظه SPS طوری که سوراخ تعبیه‌شده روی سنبه بالایی دقیقاً روبه‌روی سوراخ پایرومتر (برای اندازه‌گیری دما) قرار گیرد،



شکل ۱- نمودار فرایند SPS چندمرحله‌ای در پژوهش حاضر.

و $Step\ size = 0.5\%$ می‌باشد. جهت بررسی پراکندگی اجزای کامپوزیت، ریزساختار، مورفولوژی سطح شکست، بررسی مسیر و نحوه رشد ترک و اندازه‌گیری طول ترک حاصل از آزمون سختی و ویکرز و همچنین اندازه‌گیری ذرات پودر، از میکروسکوپ الکترونی روبشی^۱ مدل PHILIPS XL30 با ولتاژ کاری ۲۵ kV استفاده شد. جهت تعیین سختی نمونه‌های تف‌جوشی شده، از روش میکرو سختی ویکرز به‌وسیله دستگاه SN-MM-5408X-2010 از شرکت Bocchi استفاده شد که بر اساس استاندارد ASTM C-1327 روی سطح پولیش خورده پنج مرتبه، بار $500\ gr$ به مدت ۱۰ ثانیه اعمال شد؛ سپس سختی نمونه‌ها بر اساس رابطه (۱) محاسبه و میانگین گرفته شد.

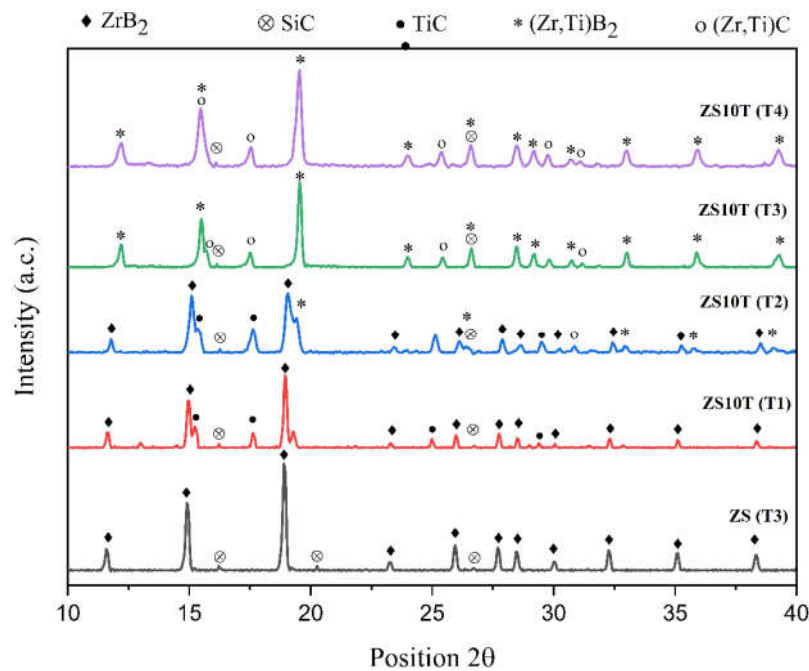
$$H_v = 1.854 \frac{F}{d^2} \quad (1)$$

در رابطه فوق H_v سختی ویکرز، F مقدار بار اعمالی (Kg) و d میانگین قطرهای هرم محل اثر (mm)، گزارش شده که به‌وسیله تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی اندازه‌گیری شده است. جهت اندازه‌گیری مدول الاستیک از روش آلتراسونیک برگشتی^۲ و به‌وسیله اندازه‌گیری سرعت حرکت موج فراصوت در نمونه‌ها با استفاده از دستگاه ultrasonic pulse/echo ساخت

جاگذاری شد؛ سپس درب محفظه بسته شده و به‌وسیله پمپ خلأ، هوای درون محفظه کشیده می‌شود. بعد از ایجاد خلأ در محفظه، با تنظیم نیروی فک‌های SPS فشار وارده بر سنبه‌ها به $30\ MPa$ می‌رسد. بعد از تنظیم نیروی فک با افزایش جریان به‌صورت کنترل‌شده دمای نمونه را با نرخ $100\ ^\circ C/min$ افزایش می‌دهیم تا به دمای مرحله ۱ برسد سپس با ثابت نگه‌داشتن میزان جریان، نمونه را به مدت پنج دقیقه در دمای مرحله ۱ نگهداری می‌کنیم. به همین ترتیب دمای نمونه تا بیشینه دما افزایش داده شده و پس از گذراندن زمان ماند نهایی با کاهش میزان جریان دمای نمونه به‌صورت کنترل‌شده با نرخ تعیین‌شده کاهش می‌یابد.

۲-۳- روش‌های مشخصه‌یابی

جهت تعیین چگالی ظاهری از روش ارشمیدس و بر اساس استاندارد ASTM B962-13 استفاده شد. همچنین جهت بررسی فازهای موجود در نمونه‌های تهیه‌شده از آنالیز پراش پرتو ایکس^۳ استفاده شد. دستگاه استفاده‌شده جهت آنالیز فازی Xpert MDP می‌باشد، لامپ استفاده‌شده در این دستگاه، $MoK\alpha$ با طول‌موج $0.709\ nm$ ، $\lambda = 0.709\ nm$ در بازه $10 < 2\theta < 45$ درجه



شکل ۲- آنالیز XRD از نمونه ZS10T و مقایسه اثر دما.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- فازشناسی

آنالیز پراش پرتو ایکس کامپوزیت ZS10T در چهار دسته دمای T₄ و T₃، T₂، T₁ در (شکل ۲)، ارائه شده است. بررسی نتایج حاصل از آنالیز پراش پرتو ایکس نشان داد، اثری از حضور فازهای ناخالص ناشی از فرایند آسیاب به وسیله گلوله‌های ZrO₂ و واکنش‌های ناشی از فرایندهای مکانیکی وجود ندارد.

از آنجایی شعاع یونی Zr⁴⁺ (۰/۰۷۹ nm) (۳۱ و ۳۲) و Ti⁴⁺ (۰/۶۸ nm) (۳۲)، جایگزینی یون Zr⁴⁺ موجود در شبکه بسته شش ضلعی^{۱۱} ذرات ZrB₂ با یون Ti⁴⁺ موجود در شبکه مکعبی مرکز وجوه پر^{۱۲} و ذرات TiC محتمل است و محلول‌های جامد (Ti,Zr)C و (Zr,Ti)B₂ را ایجاد می‌کنند (۳۳). از طرف دیگر چون این جابه‌جایی موجب ایجاد اعوجاج در شبکه می‌شود، پیک‌های ZrB₂ و TiC حاصل از آنالیز XRD کامپوزیت‌های تف‌جوشی شده با مقداری جابه‌جایی همراه است. با توجه به پراش پرتو ایکس کامپوزیت ZS10T در (شکل ۲)، در دمای T₁ حدود یک درجه بعد از پیک صفحه (۱۰۱) مربوط به ZrB₂

شرکت Matest استفاده شد. بر اساس استاندارد ASTM E494 نمونه با ابعاد ۱۰×۱۰×۲ میلی‌متر آماده شد و با اندازه‌گیری سرعت رفت و برگشت امواج طولی و عرضی صوت درون نمونه، مدول الاستیک نمونه کامپوزیتی بررسی شد.

به منظور بررسی استحکام خمشی نمونه‌های تف‌جوشی شده از روش آزمون خمش سه نقطه‌ای بر اساس استاندارد ASTM-C1161 با ابعاد ۱/۵×۲×۲۵ میلی‌متر استفاده شد. دستگاه استفاده شده در آزمون خمش، مدل STM-20 بود. از هر نمونه تف‌جوشی شده دو قطعه خمش به وسیله وایرکات^{۱۰} بریده شد و از آن‌ها آزمون خمش سه نقطه‌ای گرفته شد. جهت تعیین مقدار چقرمگی شکست کامپوزیت‌ها از اندازه‌گیری ترک ایجاد شده در گوشه‌های اثر هرمی ویکرز، از رابطه (۲) استفاده شده است.

$$K_{Ic} = 0.016 \left(\sqrt{\frac{E}{H_v}} \right) \left(\frac{P}{\sqrt{c^3}} \right) \quad (2)$$

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

۳-۲- ارزیابی ریزساختار

جهت بررسی دقیق تأثیر دما بر ریزساختار کامپوزیت ZS10T از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، استفاده شد. با توجه به تصاویر به دست آمده توسط میکروسکوپ الکترونی در حالت الکترون بازگشتی^{۱۳} که از سطح عمود بر راستای فشار در فرایند تفجوشی کامپوزیت ZS10T در شکل (۳) ارائه شده است، زمینه شامل نواحی روشن، خاکستری روشن، خاکستری تیره و مشکی است که به ترتیب، مربوط به ZrB_2 ، $(Zr, Ti)B_2$ ، $(Ti, Zr)C$ و SiC می باشد. با توجه به تصاویر (الف و ب) در شکل (۴)، عمده TiC در دمای T_1 و T_2 به صورت نامحلول بوده و نواحی که Ti درون شبکه ZrB_2 نفوذ کرده است، درصد کمی از زمینه را شامل می شود؛ اما در تصاویر (ج و د) در شکل (۴)، مشاهده شد که با افزایش دما به T_3 و T_4 مقادیر بیشتری از Ti در دانه های ZrB_2 نفوذ کرده است. از آنجایی که نفوذ Ti در زمینه ZrB_2 تابع زمان و دما تفجوشی می باشد، لذا غلظت Ti در زمینه ZrB_2 به صورت همگن نبوده و شاهد تشکیل محلول جامد $(Zr, Ti)B_2$ با غلظت های مختلف Ti در شبکه ZrB_2 هستیم. از آنجایی که بورایدهای Ti و Zr انحلال کامل در یکدیگر دارند (۳۴)، بنابراین تشکیل محلول جامد $(Zr, Ti)B_2$ با غلظت های مختلف دور از انتظار نیست. از طرف دیگر چون دقت آنالیز طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس^{۱۴} در ارائه مقادیر عناصر، به خصوص عناصر سبک مانند کربن و برم، دقیق نمی باشد، نمی توان نسبت دقیق اتمی Ti به Zr را در محلول جامد $(Zr, Ti)B_2$ به دست آورد.

جهت بررسی دقیق تر پراکندگی فازی از آنالیز عنصری (EDS) نقطه ای استفاده شد (شکل ۴).

از آنجایی که ترکیبات دارای عناصر با عدد اتمی بالاتر، نواحی روشن تری را ایجاد می کنند و عدد اتمی Zr از Ti بیش تر است؛ لذا با توجه به تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ الکترونی در حالت BSE، با نفوذ Ti در شبکه ZrB_2 ، نواحی مربوط ZrB_2 تیره تر و با نفوذ Zr به شبکه TiC نواحی مربوط به شبکه TiC روشن تر می شود؛ لذا با توجه به شکل (۳- ج و د)،

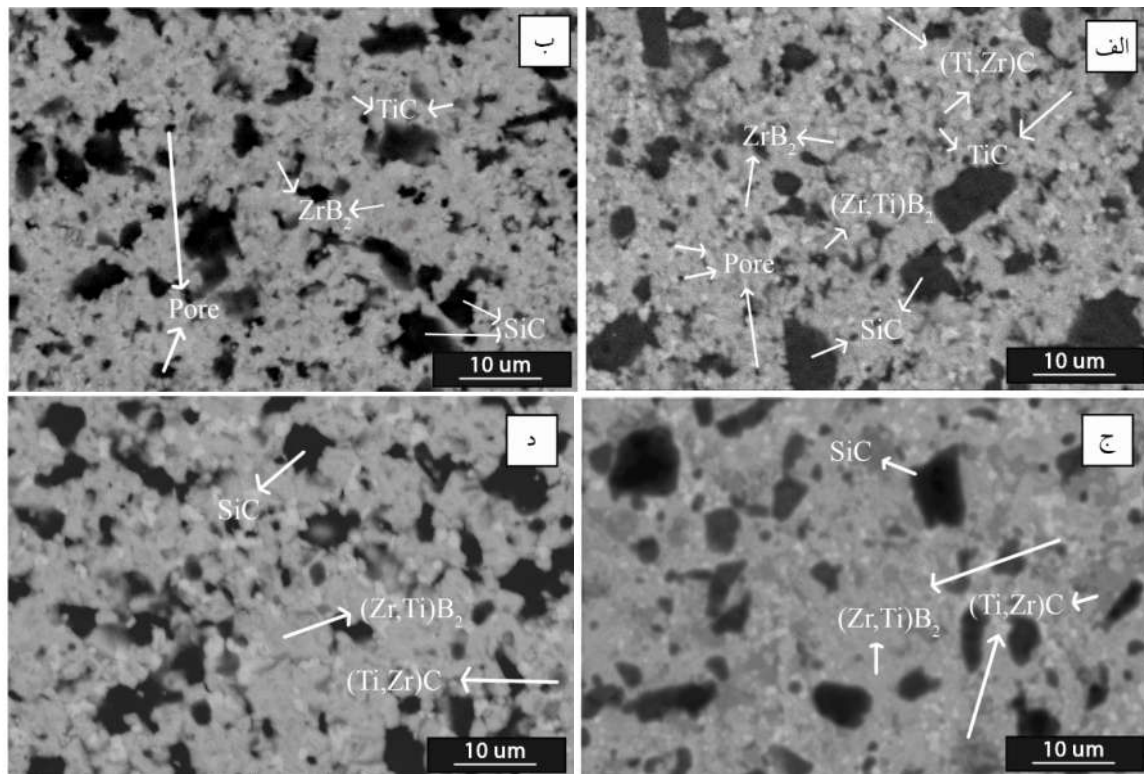
یک پیک جدید مشاهده می شود که می تواند بیانگر نفوذ مقداری یون Ti^{4+} در شبکه ZrB_2 و تشکیل فاز آلیاژی $(Zr, Ti)B_2$ باشد. در دمای T_2 بعد، از هر پیک مربوط به ZrB_2 ، یک پیک جدید با شدت کم تر نسبت به پیک های ZrB_2 ایجاد شده است که می تواند نشان دهنده حضور تعداد بیش تر یون Ti^{4+} در شبکه ZrB_2 باشد، اما شدت کم پیک های جدید می تواند به دلیل عمق نفوذ کم اتم های Ti در شبکه ZrB_2 باشد.

در دماهای بالاتر (T_3 , T_4)، پیک های مربوط به ZrB_2 به طور کامل جابه جایی پیدا کرده و اثری از دو قله در کنار هم نیست که این امر می تواند به دلیل افزایش عمق نفوذ یون Ti^{4+} درون دانه های ZrB_2 و افزایش درصد حجمی محلول جامد نسبت به زمینه باشد. نفوذ یون Zr^{4+} درون شبکه TiC به طریق مشابه باعث جابه جایی پیک های مربوط به TiC به سمت زوایای کم تر شده است. مقایسه آنالیز پراش پرتو ایکس کامپوزیت ZS10T در دماهای T_3 و T_4 نشان داد، افزایش دما از T_3 به T_4 تفاوتی در ترکیب ایجاد نکرده است.

حضور یون Ti^{4+} در شبکه ZrB_2 به دلیل کوچک تر بودن نسبت به یون Zr^{4+} موجب کاهش فاصله بین صفحات شبکه ZrB_2 می شود. با توجه به (رابطه ۳) و ثابت بودن طول موج اشعه ایکس، کاهش فاصله صفحات (d) موجب افزایش زاویه پیک مربوط به آن صفحه می شود؛ لذا حضور Ti در شبکه ZrB_2 منجر به انتقال پیک صفحات به زوایای بیش تر می شود. همچنین حضور یون Zr^{4+} در شبکه TiC باعث افزایش فاصله صفحات شبکه TiC می شود؛ بنابراین حضور یون Zr^{4+} منجر به انتقال پیک های صفحات TiC به زوایای کم تر می شود.

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (3)$$

با مقایسه شدت پیک های کامپوزیت ZS نسبت به کامپوزیت ZS10T مشاهده شد که شدت پیک های ZrB_2 در کامپوزیت ZS بیش تر از ZS10T است که دلیل آن را می توان به بیش تر بودن درصد ZrB_2 (۸۰ درصد حجمی) در ZS نسبت به ZS10T (۷۰ درصد حجمی) نسبت داد.



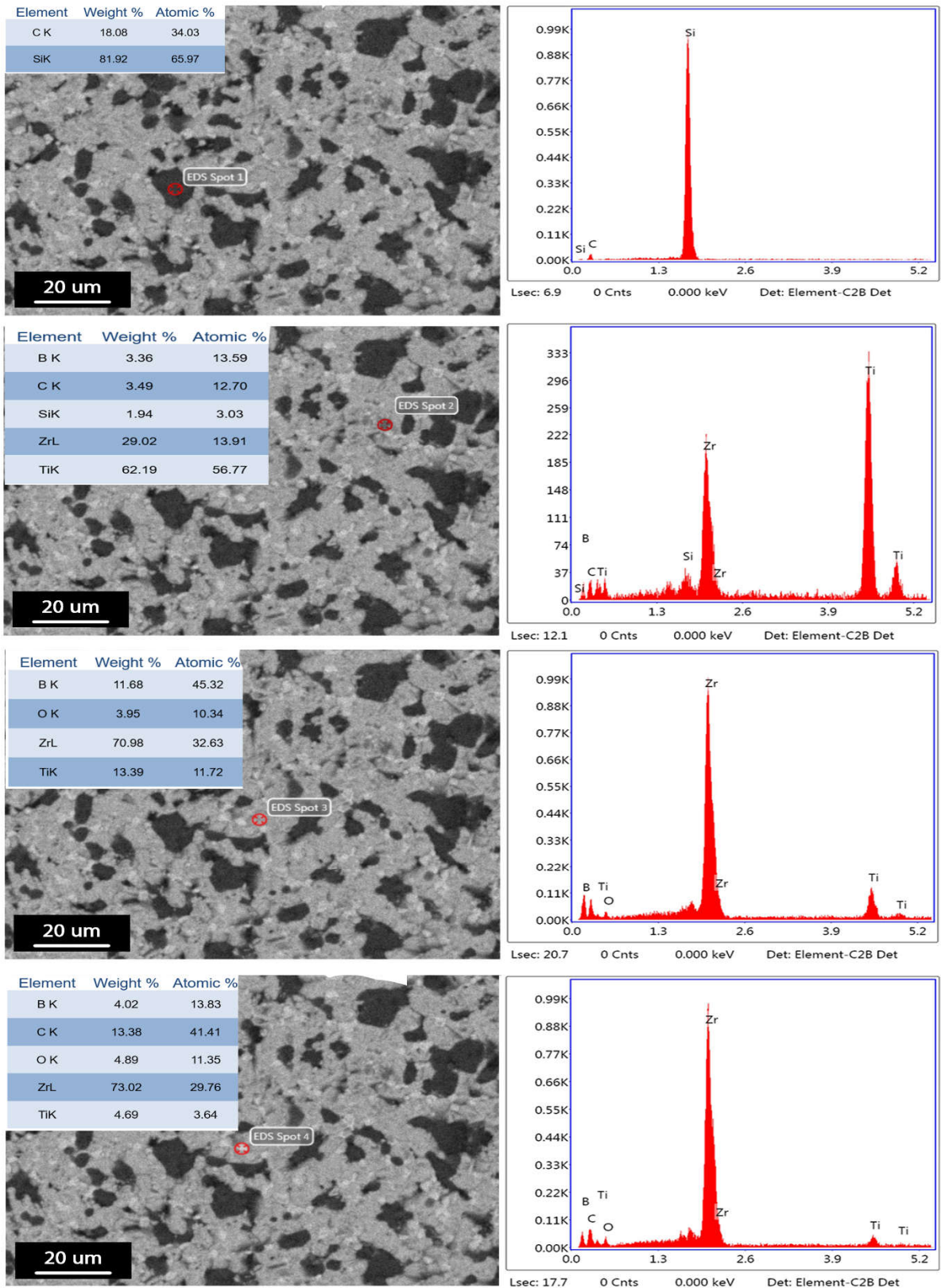
شکل ۳- تصاویر SEM در حالت BSE از سطح کامپوزیت $ZrB_2-20 \text{ vol}\% \text{ SiC} - 10 \text{ vol}\% \text{ TiC}$ تفجوشی شده در دمای (الف) T_2 ، (ب) T_1 ، (ج) T_4 و (د) T_3 .

الکترون ثانویه^{۱۶} (شکل ۵)، نشان داد حفرات موجود در سطح کامپوزیت ZS10T که در دمای T_1 و T_2 تفجوشی شده به صورت بسته و کروی است که بیانگر شروع فرایند متراکم شدن و تفجوشی ذرات با یکدیگر است. این در حالی است که دمای لازم جهت تفجوشی شدن ZrB_2 به دلیل ماهیت پیوند کووالانسی بین Zr و B بالاتر از ۲۰۰۰ درجه سانتی‌گراد بوده و بیشینه دما در سری دمای T_1 و T_2 به ترتیب ۱۶۰۰ و ۱۷۰۰ درجه سانتی‌گراد است. خانم غفوری (۳۰)، با تفجوشی ترکیب $TiB_2-20\%SiC$ در بیشینه دمای ۱۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ دقیقه به صورت تک‌مرحله‌ای، ساختاری با تخلخل‌های باز و عدم یکپارچگی در سطح به دست آورد. تغییر حالت تخلخل‌ها از حالت باز به حالت کروی در کامپوزیت‌های تفجوشی شده به روش چندمرحله‌ای می‌تواند ناشی از اثر فعال شدن سطح جهت نفوذ در مرحله دما پایین و شروع متراکم شدن در مرحله دما بالا باشد.

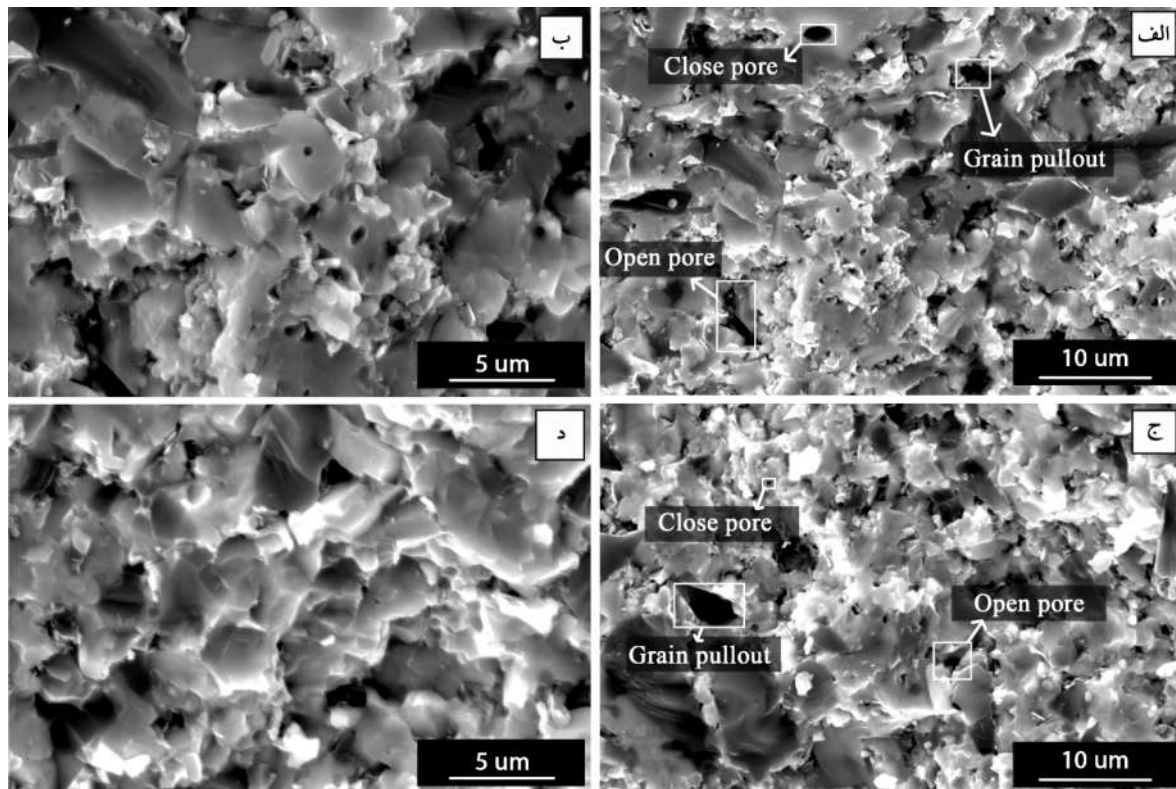
در کامپوزیت ZS10T که در دماهای T_3 و T_4 تفجوشی شده است، به نظر می‌رسد فرایند انحلال به صورت کامل انجام و ساختار یکپارچه‌ای ایجاد شده است. با توجه به کنترل میزان نفوذ Ti به وسیله زمان و دما، از آنجایی که زمان ماند در هر پله از تفجوشی ثابت است؛ لذا با افزایش دما از T_1 به T_4 پراکندگی Ti در زمینه ZrB_2 تغییر کرده و ساختار یکپارچه‌تری ایجاد کرده است. لازم به ذکر است که تشکیل محلول جامد به وسیله آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)، تأیید شده است. بر اساس رابطه (۴) به لحاظ ترمودینامیکی نیز شکل ZrC از دمای ۱۹۰۰-۰ درجه سانتی‌گراد امکان‌پذیر نمی‌باشد و انرژی آزاد گیبس این رابطه در دمای تفجوشی مثبت است (۳۶). همچنین در آنالیز XRD پیک‌های مربوط به فاز ZrC به صورت تنها مشاهده نشد.



بررسی تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نشر میدانی^{۱۵} به دست آمده از سطح شکست کامپوزیت ZS10T در حالت



شکل ۴- آنالیز EDS از کامپوزیت ZrB₂-20 vol% SiC – 10 vol% TiC در دمای T₃ در نواحی مختلف.



شکل ۵- تصاویر FESEM از مقطع شکست کامپوزیت ZrB₂-20 vol% SiC - 10 vol% TiC

در دو بزرگ‌نمایی در دمای الف و ب (T₁، ج و د) T₂.

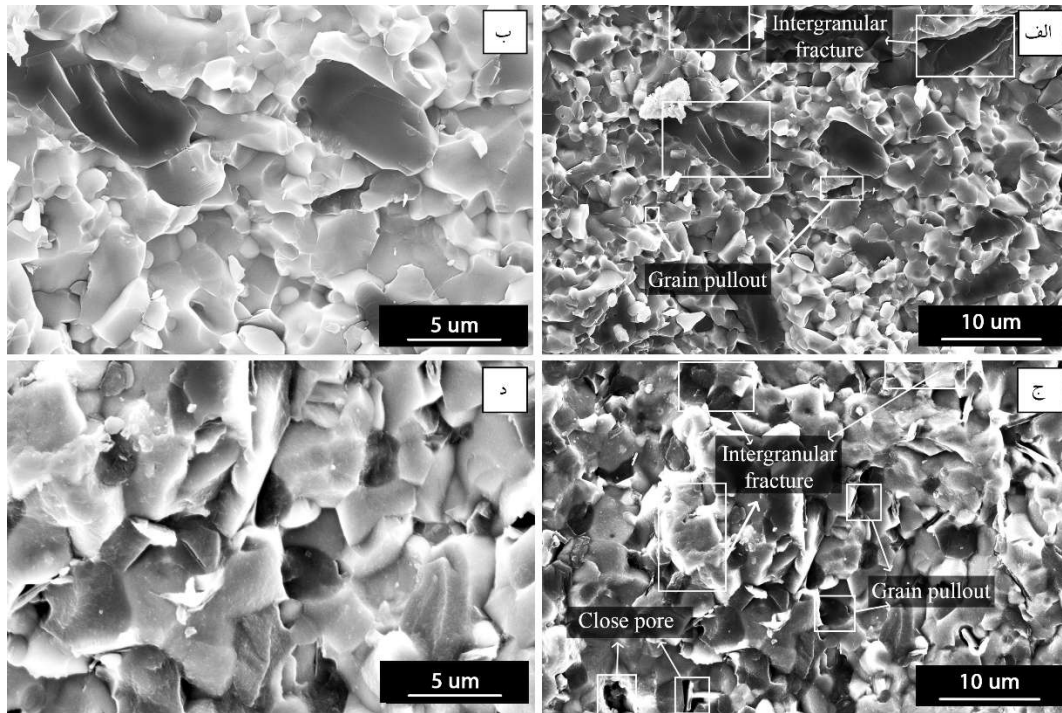
با توجه به تصاویر به‌دست‌آمده از SEM در شکل (۳)، می‌توان استنباط کرد، فازهای SiC و TiC به‌صورت همگن در زمینه ZrB₂ پراکنده شده‌اند. همچنین با توجه به شکل‌های (۵) و (۶) می‌توان دریافت سطح شکست در دماهای T₁، T₂، T₃ و T₄ عمدتاً بین‌دانه‌ای بوده که موجب افزایش مسیر ترک می‌شود، بنابراین هرچه مسیر پیموده شده توسط ترک طولانی‌تر باشد، به انرژی بیشتری جهت رشد نیاز است که می‌تواند موجب افزایش چقرمگی شکست می‌شود.

۳-۳- تراکم و چگالی

رفتار تراکم شدن ZrB₂ بر اساس جابه‌جایی و فشار وارد بر فک‌ها مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۷). رفتار تراکمی کامپوزیت در فرایند تف‌جوشی شدن را می‌توان به سه مرحله تقسیم کرد. در مرحله (I) به دلیل بازآرایی پودر که ناشی از فشار فک‌ها (۳۰ MPa) می‌باشد و درعین حال انبساط حرارتی پودرها

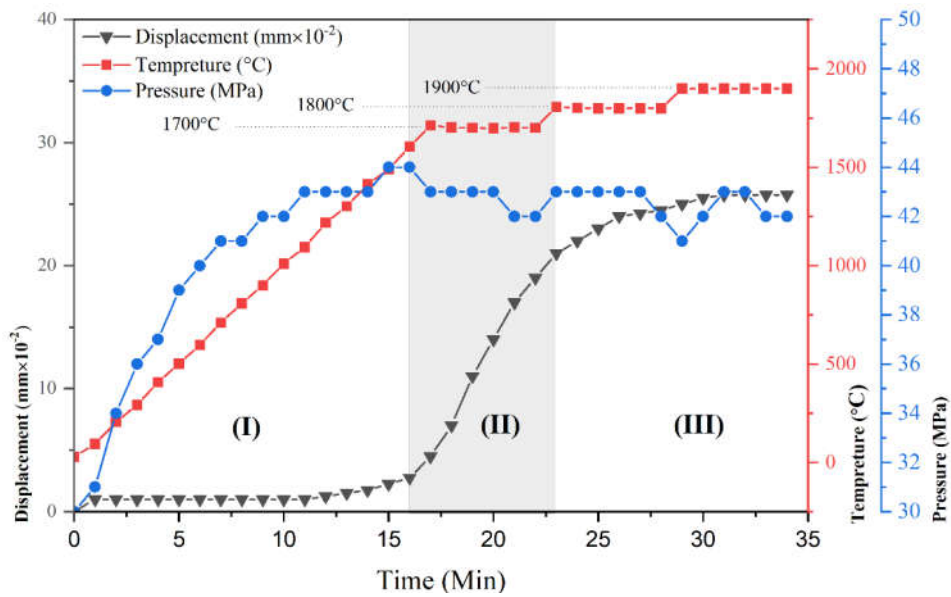
نسبت تخلخل‌های مشاهده‌شده در سطح کامپوزیت ZS10T تف‌جوشی شده در مجموعه دما T₁ و T₂ بیش‌تر از مقادیر اندازه‌گیری شده به روش ارشمیدس (به ترتیب $p=94$ و $p=90$) بود که علت آن می‌تواند، به دلیل دمای پایین تف‌جوشی و عدم چسبندگی مناسب ذرات SiC به زمینه باشد که حین فرایند سنباده‌زنی از زمینه جداشده و حفارتی به‌جای گذاشته است. حضور این حفارات حاکی از عدم تف‌جوشی مناسب در این دما است.

تصاویر FESEM حاصل از سطح شکست کامپوزیت ZS10T که در دسته دمای T₃ و T₄ تف‌جوشی شده‌اند (شکل ۵)، نشان داد مقادیر حفارات کاهش پیدا کرده و به‌صورت تکی و کوچک در زمینه حضور دارند و مورفولوژی حفارات به‌صورت کروی و بسته است. همچنین بررسی تصاویر نشان داد نسبت حفارات به زمینه با چگالی اندازه‌گیری شده به طریق ارشمیدس ($p=99$ و $p=99$) تطابق دارد.



شکل ۶- تصاویر FESEM از سطح شکست کامپوزیت $ZrB_2-20 \text{ vol}\% \text{ SiC} - 10 \text{ vol}\% \text{ TiC}$ در دو بزرگنمایی

در دمای الف و ب (T_3 ، ج و د) T_4 .



شکل ۷- نمودار تغییرات دما، فشار و موقعیت فکها نسبت به زمان در

کامپوزیت $ZrB_2-20 \text{ vol}\% \text{ SiC} - 10 \text{ vol}\% \text{ TiC}$ تفجوشی شده در دسته دما T_3 .

رخ نمی‌دهد. در مرحله (II) با افزایش دما از ۱۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به بعد به دلیل تغییر شکل پلاستیک ذرات پودر و

تا دمای ۱۶۰۰ درجه سانتی‌گراد، دو فرایند انبساطی و انقباضی به صورت هم‌زمان اتفاق می‌افتد؛ لذا تغییر زیادی در فاصله فکها

جدول ۳- چگالی نسبی کامپوزیت 10 vol% SiC - ZrB₂-20vol% TiC تفجوشی شده در دسته دماهای T₁ تا T₄

دسته دما تفجوشی	چگالی نسبی
T ₁	۸۴/۱ ± ۰/۱
T ₂	۹۰/۲ ± ۰/۲
T ₃	۹۹/۳ ± ۰/۱
T ₄	۹۸/۲ ± ۰/۱

می‌شود که موجب فعال شدن مسیرهای بیش تر نفوذی می‌شود. بر اساس روند تغییرات ایجادشده در چگالی نسبی می‌توان دریافت با افزایش بیشینه دما در دسته دمای T₁ تا T₃ از ۱۶۰۰ به ۱۸۰۰ درجه سانتی‌گراد چگالی اندازه‌گیری شده به روش ارشمیدس کامپوزیت ZS10T از ۸۴ درصد به ۹۹ درصد تغییر پیدا می‌کند که بیانگر حدود ۱۵ درصد افزایش تراکم است. با افزایش دما از دسته دما T₃ به T₄ و تغییر بیشینه دما از ۱۸۰۰ به ۱۹۰۰ درجه سانتی‌گراد چگالی نسبی تغییری زیادی پیدا نمی‌کند و حتی مقداری کاهش می‌یابد. دلیل این کاهش می‌تواند ناشی از افزایش نرخ رشد دانه نسبت به نرخ افزایش تراکم و حذف فضاهای خالی باشد. در نتیجه، این فرایند موجب کاهش نیروی محرکه افزایش چگالی می‌شود؛ بنابراین می‌توان نتیجه گرفت دمای مناسب جهت تفجوشی، دسته دما T₃ با بیشینه دما ۱۸۰۰ درجه سانتی‌گراد است. در جدول (۳) چگالی نسبی اندازه‌گیری شده به روش ارشمیدس کامپوزیت ZS10T در دماهای T₁، T₂، T₃ و T₄ ارائه شده است.

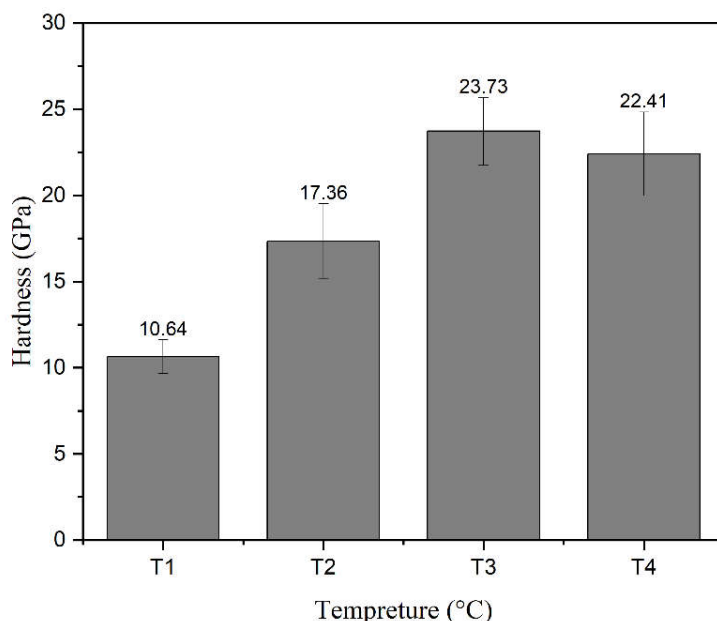
۳-۴- سختی

تغییرات سختی کامپوزیت ZS10T برحسب دمای تفجوشی در شکل (۸) ارائه شده است. ریزساختار و عیوب ساختاری مانند اندازه دانه، فاز ثانویه و تخلخل تأثیر زیادی بر مقدار سختی دارند. کامپوزیت ZS10T تهیه شده در دسته دمای T₁ به دلیل عدم تفجوشی مناسب، چسبندگی نامناسب ذرات به یکدیگر، چگالی نسبی پایین (ρ=۸۴) و عدم تشکیل محلول

ایجاد گلوبی که باعث افزایش نقاط اتصال ذرات شده و بیش ترین نرخ انقباض را شامل می‌شود؛ تراکم اصلی کامپوزیت در این مرحله رخ می‌دهد و می‌توان آن را اصلی ترین مرحله تراکم نامید که در مرحله (I) و ابتدای مرحله (II) دمای ماند رخ می‌دهد. در مرحله (III) نرخ تراکم کاهش می‌یابد. کاهش نرخ تراکم در مرحله (III) می‌تواند بیانگر کنترل تفجوشی و تراکم به وسیله نفوذ مرزخانه‌ای باشد.

فشار وارد بر فک‌ها در فرایند تفجوشی نشان داد در مرحله (I) نرخ افزایش فشار وارد بر فک‌ها تا دمای ۷۱۰ درجه سانتی‌گراد زیاد شده و به تدریج کاهش می‌یابد که این امر ناشی از انبساط حرارتی کامپوزیت می‌باشد. از دمای ۱۱۰۰ درجه سانتی‌گراد تا دمای ۱۷۰۰ درجه سانتی‌گراد فشار وارد بر فک‌ها تقریباً ثابت می‌باشد که می‌تواند بیانگر تغییر فرم ذرات در دمای بالا و جایگیری نهایی ذرات پودر باشد. در ناحیه (II) نرخ تغییر فشار وارد بر فک‌ها نزولی شده که دلیل آن می‌تواند ایجاد گلوبی و تغییر فرم پلاستیک ذرات پودر باشد. لازم به ذکر است، این کاهش فشار مطابق با تغییر نرخ جابجایی فک‌ها بوده و تأییدی بر شروع فرایند تفجوشی در مرحله (II) می‌باشد. در مرحله (III) مشاهده شد فشار وارد بر فک‌ها تقریباً ثابت بوده و تنها با افزایش دما از ۱۸۰۰ به ۱۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به دلیل انبساط حرارتی، فشار وارد بر فک‌ها افزایش می‌یابد. لازم به ذکر است ماهیت فرایند تفجوشی و متراکم شدن کامپوزیت در فرایند SPS، به صورت کامل مشخص نبوده و کامکان نیاز به بررسی‌های دقیق تر دارد.

با توجه به چگالی‌های اندازه‌گیری شده به روش ارشمیدس، اثر دما بر تراکم کامپوزیت ZS10T تفجوشی شده در دسته دماهای T₁، T₂، T₃ و T₄ مورد بررسی قرار گرفت. در فرایند SPS به وسیله تغییر میزان جریان اعمال شده به صورت پالسی و تغییر ابعاد سطح عمود بر جهت اعمال فشار روی کامپوزیت می‌توان دمای فرایند تفجوشی را کنترل کرد. از آنجایی که ابعاد کامپوزیت در تمامی سطوح پژوهش ثابت است؛ لذا تنها با افزایش میزان جریان پالسی امکان افزایش دمای فرایند فراهم



شکل ۸- نمودار تغییرات سختی کامپوزیت ZrB₂-20 vol% SiC - 10 vol% TiC در دسته دماهای T₁ تا T₄.

جدول ۴- تغییرات اندازه بلورک کامپوزیت ZS10T تفجوشی شده در دسته دما T₁ تا T₄ به روش اصلاح شده دبای- شرر

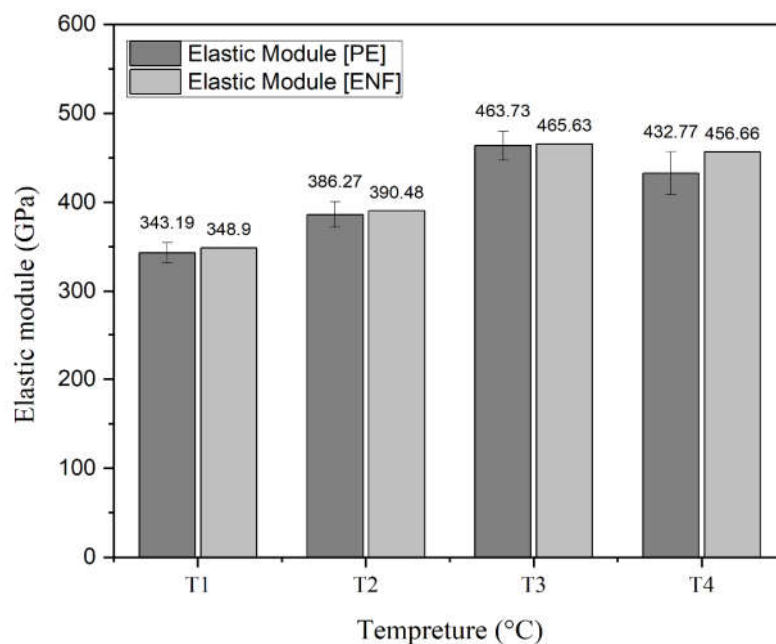
دما	اندازه بلورک (nm)
T ₁	۱۴۸
T ₂	۱۵۶
T ₃	۱۶۹
T ₄	۱۸۳

ارائه شده است.

با توجه به نتایج به دست آمده به کمک روش اصلاح شده دبای- شرر، مشاهده شد با افزایش دما اندازه بلورکها افزایش یافته است. از آنجایی که چگالی کامپوزیت های تفجوشی شده در دسته دمای T₁ تا دسته دمای T₃ افزایش یافته است، اثر رشد دانه بر کاهش سختی چشم گیر نبوده و تصور می شود عمده انرژی حرارتی صرف افزایش چگالی شده است؛ اما با افزایش دما به دسته دما T₄ با بیشینه دمای ۱۹۰۰ درجه سانتی گراد، مشاهده شد نرخ رشد اندازه بلورکها افزایش یافت؛ که دلیل آن به نظر می رسد افزایش سینتیک رشد دانه نسبت به تراکم باشد. لذا با توجه به عدم تغییر قابل ذکر چگالی نسبی با افزایش دما از دسته دما T₃ به دسته دما T₄، به نظر می رسد رشد افراطی اندازه دانه در کامپوزیت ZS10T موجب کاهش سختی شده است. شارما و همکاران (۳۴)، با تفجوشی نمونه ZrB₂-10%volTiC-25%volSiC به روش تفجوشی میکروویو^{۱۷} در بیشینه دمای تفجوشی ۱۸۰۰ درجه سانتی گراد به صورت تک مرحله ای و در ۴۰ دقیقه زمان ماند توانستند به چگالی نسبی ۹۸/۱۲ درصد و سختی ۲۱/۷۶ GPa دست یابند. همچنین

جامد (Zr,Ti)B₂ و (Ti,Zr)C از سختی پایینی (۱۰/۶۵ GPa) برخوردار است. با افزایش بیشینه دما به ۱۸۰۰ درجه سانتی گراد سختی به بیشینه مقدار (۲۴/۷۴ GPa) افزایش یافت. از دیگر عوامل افزایش سختی می توان به ایجاد فاز محلول جامد (Zr,Ti)B₂ و (Ti,Zr)C در دماهای T₂ و T₃ اشاره کرد.

افزایش بیشینه دما تفجوشی به ۱۹۰۰ درجه سانتی گراد موجب کاهش جزئی سختی شد. از آنجایی که مقدار چگالی، کاهش بسیار کمی داشته است لذا افت سختی می تواند به دلیل رشد افراطی دانه ها در این دما باشد. اندازه بلورک های ZrB₂ به وسیله روش اصلاح شده دبای- شرر محاسبه و در جدول (۴)



شکل ۹- نمودار مدول الاستیک کامپوزیت $ZrB_2-20 \text{ vol}\% \text{ SiC} - 10 \text{ vol}\% \text{ TiC}$ تفجوشی شده در دسته دماهای T_1 تا T_4 .

افزایش بیشینه دما تفجوشی، کامپوزیت ZS10T از ۱۶۰۰ درجه سانتی‌گراد در دسته دما T_1 به ۱۸۰۰ درجه سانتی‌گراد در دسته دما T_3 تراکم افزایش یافته که نتیجه آن کاهش تخلخل‌ها می‌باشد. از آنجایی که درصد حجمی اجزاء کامپوزیت ثابت است لذا با توجه به رابطه نیلسون (رابطه ۵) (۳۵)، با افزایش بیشینه دما از T_1 به T_3 و کاهش میزان تخلخل مقدار مدول الاستیک نیز افزایش یافته است.

$$E^0 = E \frac{(1-P)^2}{1 + \left(\frac{1}{p} - 1\right)P} \quad (5)$$

در رابطه (۵)، با مقایسه مقادیر به دست آمده از اندازه‌گیری مدول الاستیک به روش پالس-اکو نسبت به روش محاسباتی نیلسون، مشاهده شد مقادیر مدول الاستیک کامپوزیت ZS10T تفجوشی شده در دسته دماهای T_1 تا T_3 در هر دو روش اختلاف زیادی با یکدیگر ندارند اما مقدار مدول الاستیک اندازه‌گیری شده در کامپوزیت تفجوشی شده در دمای T_4 حدود پنج درصد کم‌تر از مقدار محاسبه شده می‌باشد. دلیل آن می‌تواند حضور تنش‌های پسماند ناشی از عدم تطابق ضریب انبساط حرارتی فاز ثانویه SiC و محلول جامد (Ti,Zr)C با

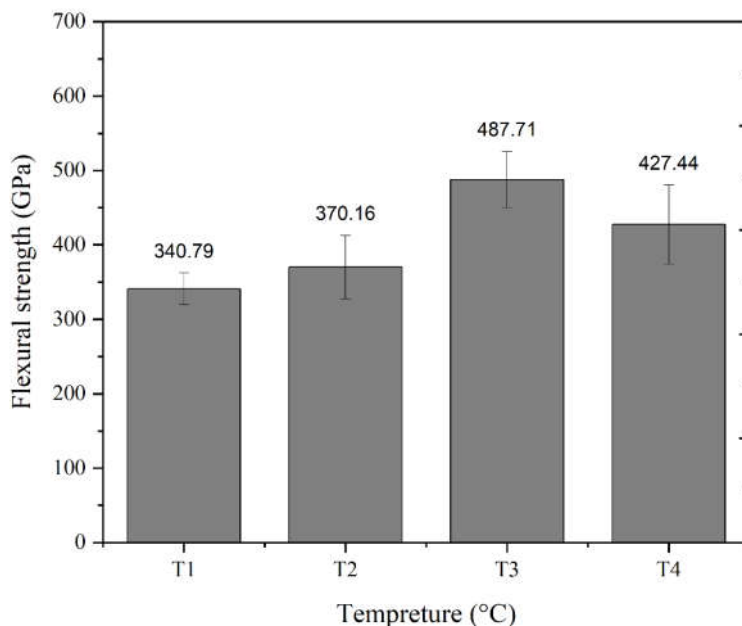
سنگوپتا و همکاران (۳۲)، با تفجوشی نمونه $ZrB_2-20SiC-10TiC$ به روش تک‌مرحله‌ای SPS در بیشینه دمای ۱۷۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ماند ۱۰ دقیقه توانستند به چگالی نسبی ۹۹/۱ درصد دست یابند. سختی اندازه‌گیری شده به روش نانوسختی برابر با ۲۲/۸۵ GPa بود. در این پژوهش با استفاده از پودر ZrB_2 با اندازه پودر بین ۳-۱/۵ میکرومتر موفق به کاهش بیشینه دما تفجوشی شدند.

۳-۵- مدول الاستیک

در شکل (۹)، مقدار اندازه‌گیری شده مدول الاستیک کامپوزیت ZS10T به روش آلتراسونیک برگشتی و روش محاسباتی نیلسون ارائه شده است.

مدول الاستیک جز خواص ذاتی ماده بوده و وابسته به ماهیت و قدرت پیوندهای اتمی در ماده است. مدول الاستیک در کامپوزیت از قانون مخلوط‌ها پیروی می‌کند؛ اما نواقص ساختاری، مانند تخلخل یا میکروتکرک‌ها، بر میزان مدول الاستیک تأثیرگذار است.

بررسی نتایج حاصل از روش محاسباتی نیلسون نشان داد با



شکل ۱۰- نمودار تغییرات استحکام خمشی کامپوزیت $ZrB_2-20 \text{ vol\% SiC} - 10 \text{ vol\% TiC}$ نسبت به تغییرات دمای تفجوشی.

نسبت پواسون و مدول الاستیک و همچنین اندیس r و m به فاز تقویت کننده^{۱۸} و فاز زمینه^{۱۹} اشاره دارد. ΔT به اختلاف دما از بیشینه دمای تفجوشی تا دمای سرد شدن اشاره دارد. لذا با افزایش بیشینه دما تنش پسماند نیز افزایش می یابد.

۳-۶- استحکام خمشی

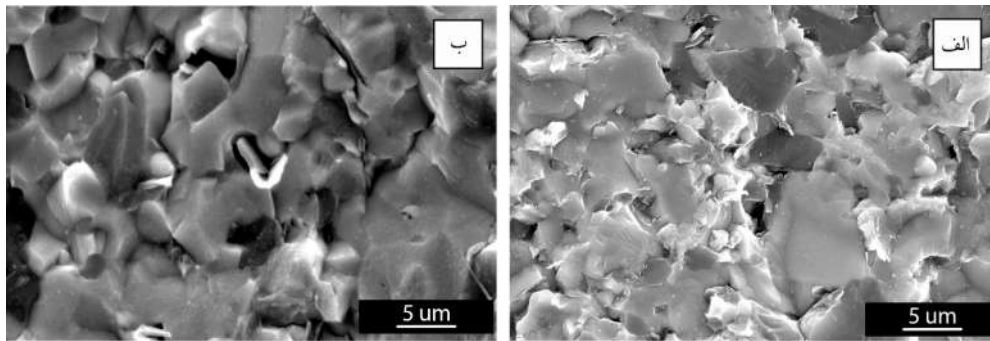
استحکام خمشی کامپوزیت ZS10T تفجوشی شده در دسته دما T_1 تا T_4 بررسی و در شکل (۱۰)، ارائه شده است. بررسی ها نشان داد با افزایش بیشینه دما از ۱۶۰۰ درجه سانتی گراد در دسته دمای T_1 به ۱۸۰۰ درجه سانتی گراد در دسته دما T_3 ، استحکام خمشی افزایش یافته است اما با افزایش بیشینه دما به ۱۹۰۰ درجه سانتی گراد در دسته دما T_4 ، حدود دو درصد استحکام خمشی کاهش یافته است.

استحکام خمشی کامپوزیت ها وابسته به ویژگی های ریزساختار مانند ترکیب، درصد فازهای ثانویه، اندازه دانه و عیوب ساختاری مانند حفرات و میکروتکرک است. از عوامل بسیار مؤثر در استحکام خمشی چگالی نسبی کامپوزیت است. از آنجایی که محل های خالی در ساختار کامپوزیت، مقاومتی در

زمینه باشد. گالیزیا و همکاران (۳۶)، به بررسی اثر تنش های پسماند ناشی از اختلاف میزان انبساط حرارتی فاز ثانویه و زمینه در کامپوزیت پایه ZrB_2 پرداختند و دریافتند در ساختارهای کامپوزیتی در فرایند تفجوشی، هنگام سرد شدن، به دلیل اختلاف ضریب انبساطی فاز ثانویه با زمینه در ساختار کامپوزیت تنش ایجاد می شود. در صورتی که ضریب انبساط حرارتی زمینه بیش تر از فاز ثانویه باشد، ماهیت تنش باقی مانده در زمینه کششی و در فاز ثانویه فشاری می باشد؛ در نتیجه حضور این تنش های موضعی موجب تغییر در زاویه اتصال اتمی و تغییر طول پیوند در نواحی اطراف مرز مشترک زمینه با فاز ثانویه می شود که نتیجه آن کاهش مقدار مدول الاستیک می باشد. به توجه به مدل تایا (رابطه ۶) که از آن برای اندازه گیری تنش پسماند در کامپوزیت ها استفاده می شود (۳۴)، می توان بیشینه دمای تفجوشی را به عنوان عامل مؤثر در تنش پسماند ذکر کرد.

$$\sigma_0 = \frac{(\alpha_m - \alpha_r)\Delta T}{\frac{\nu_m + 1}{(\nu_r + 1)E_m} - \frac{2\nu_r - 1}{E_r}} \quad (6)$$

در رابطه (۶) α ، ν و E ، به ترتیب، به ضریب انبساط حرارتی،



شکل ۱۱- تصاویر FESEM از سطح شکست کامپوزیت ZS10T تفجوشی شده در دسته دمای الف) T₃ و ب) T₄.

همچنین با توجه به تصاویر FESEM (شکل ۱۱)، از مقطع شکست، مشاهده شد متوسط اندازه دانه ZS10T تفجوشی شده در دسته دمای T₄ نسبت به T₃ بزرگتر می باشد.

با توجه به رابطه (۸)، معروف به رابطه هال-پیچ^{۲۰} که بیانگر تأثیر اندازه دانه بر استحکام خمشی است، می توان نتیجه گرفت دلیل کاهش استحکام خمشی در کامپوزیت ZS10T تفجوشی شده در دسته دما T₄، رشد افراطی دانه ها به دلیل مهاجرت اتم ها در مرز دانه است.

$$\sigma = \sigma_0 + kd^{-m} \quad (۸)$$

در رابطه (۸)، σ و d ، به ترتیب، استحکام کامپوزیت، اندازه دانه و k و m ضرایب تجربی می باشند.

۳-۷- چقرمگی شکست

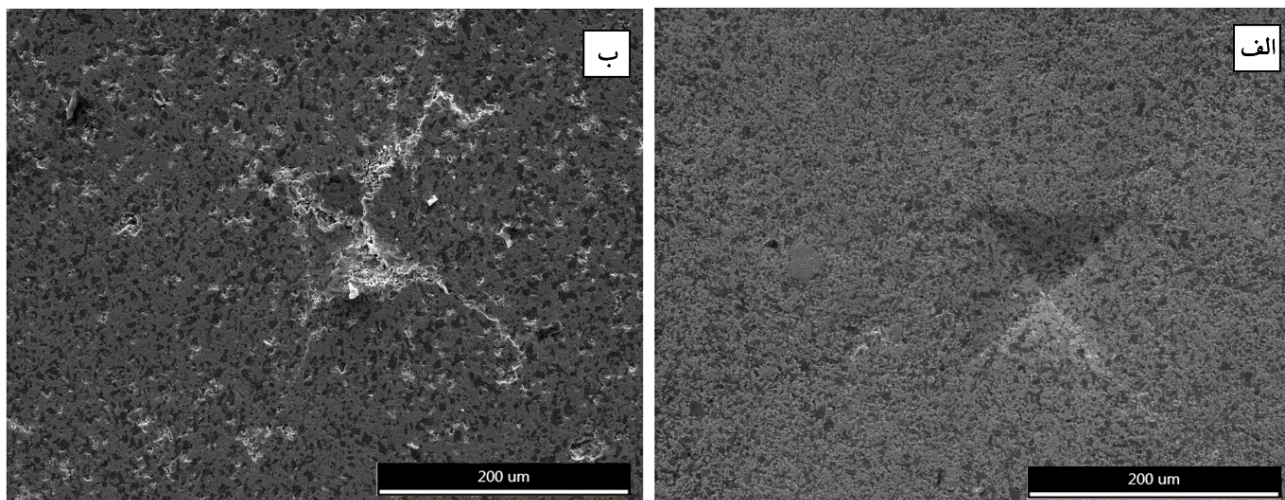
تصویر SEM در شکل (۱۲) حاصل از اثر ویکرز در کامپوزیت ZS10T تفجوشی شده در دسته دمای T₁ و T₄ با بیشینه دما تفجوشی به ترتیب، ۱۶۰۰ تا ۱۹۰۰ درجه سانتی گراد نشان داده شده است. مشاهده شد در کامپوزیت تفجوشی شده در دسته دما T₁، هرم ویکرز ترک قابل مشاهده ای در سطح ایجاد نکرده است.

حضور تخلخل زیاد در کامپوزیت ZS10T موجب جلوگیری از رشد ترک می شود، در واقع میکروترک ها از طریق برخورد با نواحی خالی، انرژی خود را ازدست داده و رشد ترک متوقف می شود. تغییرات چقرمگی شکست کامپوزیت ZS10T نسبت به تغییر دما در شکل (۱۳) ارائه شده است.

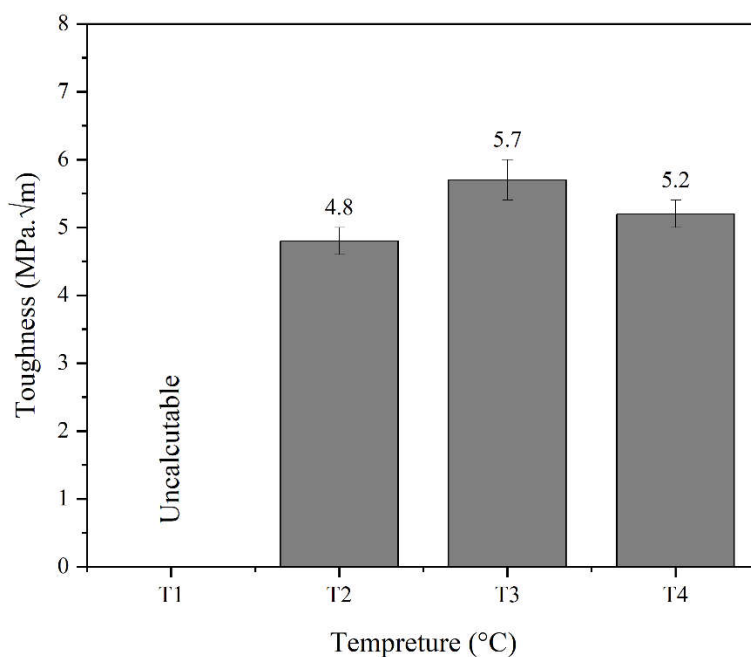
برابر تنش ها ندارند؛ لذا حضور حفرات و میکروترک ها موجب کاهش استحکام خمشی می شود. همچنین بر اساس مدل ارائه شده توسط رایس (رابطه ۷) (۳۶)، مشاهده شد با افزایش درصد تخلخل در ساختار کامپوزیت موجب کاهش استحکام خمشی می شود.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-bp) \quad (۷)$$

در رابطه (۷)، مقادیر σ ، σ_0 ، p و b ، به ترتیب، استحکام خمشی کامپوزیت، استحکام خمشی کامپوزیت بدون عیوب ساختاری، درصد تخلخل و b پارامتر مربوط به مورفولوژی حفرات می باشد؛ بنابراین می توان نتیجه گرفت یکی از دلایل افزایش استحکام خمشی با افزایش بیشینه دمای تفجوشی از ۱۶۰۰ به ۱۸۰۰ درجه سانتی گراد، افزایش چگالی نسبی کامپوزیت ZS10T از ۸۴ درصد به ۹۹ درصد بوده است. سنگوپتا و همکاران (۳۲)، توانستند با به کارگیری پودر ZrB₂ با اندازه میانگین ذرات دو میکرومتر و استفاده ۱۰ درصد حجمی TiC به عنوان افزودنی، جهت تشکیل محلول جامد و ایجاد تنش فشاری در زمینه به روش SPS تک مرحله ای در بیشینه دما ۱۷۰۰ درجه سانتی گراد به مدت ۱۰ دقیقه به استحکام خمشی ۵۷۷ GPa و چگالی نسبی بالا ۹۹ درصد دست یابند. با توجه به مباحث فوق الذکر از دیگر عوامل تأثیرگذار در مقدار استحکام خمشی کامپوزیت های سرامیکی اندازه دانه است. بر اساس محاسبات انجام شده به روش اصلاح شده دبای-شرر (جدول ۴) مشاهده شد، بلورک های کامپوزیت ZS10T تفجوشی شده در دسته دما T₄ نسبت دسته دما T₃ رشد افراطی داشته است؛



شکل ۱۲- تصویر SEM از اثر ویکرز روی سطح نمونه ZS10T تفجوشی شده در دسته دمای الف (T₁) و ب (T₄).



شکل ۱۳- نمودار تغییرات چقرمگی شکست کامپوزیت ZrB₂-20 vol% SiC - 10 vol% TiC نسبت به دمای تفجوشی.

برای رشد ترک در نظر گرفت. با توجه به رابطه (۹) که اثر تخلخل بر مقدار چقرمگی شکست را نشان می دهد (۶۶)، می توان دریافت حضور تخلخل در زمینه کامپوزیت موجب کاهش چقرمگی شکست می شود. لذا افزایش چقرمگی شکست در اثر افزایش دما می تواند به دلیل افزایش چگالی باشد.

$$K_{IC} = 5.5 \exp(-3p) (\text{MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}) \quad (9)$$

مشاهده می شود که با افزایش دما از دسته دمای T₂ با بیشینه دمای ۱۷۰۰ درجه سانتی گراد به دسته دما T₃ با بیشینه دمای ۱۸۰۰ درجه سانتی گراد، چقرمگی شکست افزایش یافته و به مقدار ماکسیمم ۵/۷ MPa.√m می رسد و افزایش بیش تر دما به دسته دما T₄ با بیشینه دما ۱۹۰۰ درجه سانتی گراد، موجب افت چقرمگی شکست می شود. در تعریف کلی می توان چقرمگی شکست را انرژی لازم

در رابطه فوق E مدول الاستیک، Y_s انرژی سطحی و c طول میکرو ترک می باشد. از آنجایی که کوچکتر شدن اندازه دانه موجب کوچکتر شدن میکرو ترکها می شود (۱)، نتیجه آن افزایش تنش بحرانی و در نتیجه افزایش چقرمگی است (۲). با توجه به بررسی اندازه دانه به روش اصلاح شده دبای-شرر (جدول ۴)، مشاهده شد اندازه بلورک در کامپوزیت ZS10T تفجوشی شده در دمای T_4 افزایش قابل توجهی داشته، لذا دلیل کاهش چقرمگی در دمای T_4 را می توان افزایش اندازه دانه در نظر گرفت.

بررسی تصاویر SEM حاصل از مسیر رشد ترک در نمونه ZS10T تفجوشی شده در دمای T_3 (شکل ۱۴-الف)، نشان داد عمده مسیر حرکت ترک در راستای مرز دانه ها بوده و مکانیزم شکست مرز دانه ای غالب بوده است، اما در کامپوزیت تفجوشی شده در دمای T_4 (شکل ۱۴-ب)، مشاهده شد الگوی ترک غالباً به صورت درون دانه ای شده است.

درواقع هرچه تعداد تغییر جهت مسیر ترک بیشتر باشد، ترک انرژی بیشتری جهت رشد مصرف کرده است، بنابراین دلیل بالاتر بودن چقرمگی در کامپوزیت ZS10T تولید شده در دسته دمای T_3 نسبت به T_4 ، رشد ترک به صورت مرز دانه ای است.

۴- نتیجه گیری

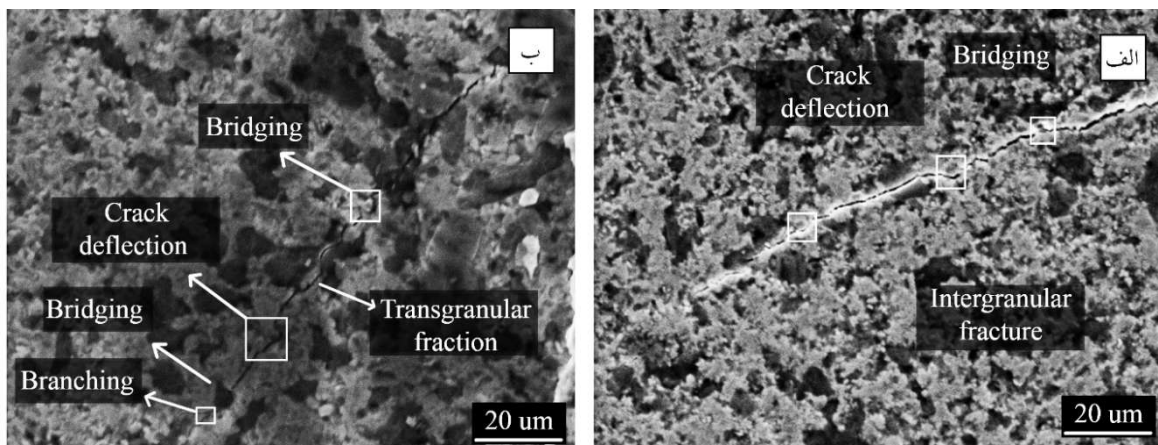
۱- بالاترین مقدار چگالی نسبی کامپوزیت ZrB₂- 20 vol% SiC - 10 vol% TiC در بیشینه دمای تفجوشی ۱۸۰۰ درجه سانتی گراد حاصل می شود. همچنین چگالی نسبی کامپوزیت تفجوشی شده در این دسته دما ۹۹/۳۴ درصد و ساختار یکپارچه ای دارد. با مقایسه نتایج به دست آمده نسبت به پژوهش های قبلی به نظر می رسد استفاده از روش SPS چند مرحله ای دمای لازم جهت رسیدن به تراکم بالا ۹۹ درصد را کاهش می دهد.

۲- افزایش بیشینه دمای تفجوشی به ۱۹۰۰ درجه سانتی گراد در کامپوزیت ZrB₂- 20 vol% SiC - 10 vol% TiC موجب

در رابطه فوق p درصد تخلخل بوده، لذا با افزایش مقدار تخلخل چقرمگی شکست کاهش می یابد. روند تغییرات چقرمگی شکست نسبی، نسبت به تغییر تخلخل با نتایج به دست آمده توسط سنگوپتا و همکاران (۳۶) و همچنین شارما و همکاران (۳۵) نیز مطابقت دارد. بررسی بالک و همکاران (۳۷) روی ZrB₂-SiC نشان داد، افزایش درصد تخلخل موجب کاهش چقرمگی شکست کامپوزیت می شود، اما در مورد کامپوزیت هایی که از تخلخل کم تر از پنج درصد برخوردارند، اثر تخلخل بر چقرمگی شکست کم بوده و عوامل دیگری مانند اندازه دانه بر میزان چقرمگی تأثیرگذار است. بررسی های دقیق تر نشان داد، کامپوزیت های با تخلخل بیش تر از ۱۱ درصد، چقرمگی بسیار پایینی دارند. علاوه بر این، به منظور رسیدن به چقرمگی بیش تر در کامپوزیت هایی که تخلخل آن ها کم تر از چهار الی پنج درصد است، تنها افزایش چگالی در بهبود چقرمگی کافی نبوده و عوامل دیگری نیز در مقدار چقرمگی اثرگذارند.

بر اساس نتایج به دست آمده در شکل (۱۳)، مشاهده شد با افزایش دمای تفجوشی در کامپوزیت ZS10T از T_3 با بیشینه دمای ۱۸۰۰ درجه سانتی گراد به T_4 با بیشینه دمای ۱۹۰۰ درجه سانتی گراد، مقدار چقرمگی حدود هشت درصد کاهش یافت. علی رغم کاهش ناچیز چگالی نسبی به دلیل افزایش بیشینه دمای تفجوشی، چقرمگی بیش از انتظار کاهش یافته است و بر اساس تحقیقات انجام شده توسط غفوری و همکاران (۳۰)، چقرمگی کامپوزیت های دارای چگالی نسبی بالا ۹۵ درصد وابستگی زیادی به درصد تخلخل ندارد؛ لذا به نظر می رسد، رشد افراطی دانه حین فرایند تفجوشی در دمای T_4 ، عامل کاهش چقرمگی باشد. با توجه به نظریه گریفیث و اوروان (رابطه ۱۰) (۳۸) در مواد ترد، از آنجایی که کاهش اندازه دانه به معنی افزایش تراکم مرز دانه بوده و مرز دانه مانع از رشد ترک بوده و همچنین عامل انحراف ترک می باشد، کاهش اندازه دانه موجب افزایش انرژی مورد نیاز جهت رشد ترک می شود. تنش بحرانی مواد بر اساس رابطه (۱۰) محاسبه می شود:

$$\sigma = \sqrt{\frac{2EY_s}{\pi c}} \quad (10)$$



شکل ۱۴- تصویر SEM از مسیر ترک کامپوزیت ZS10T در دمای الف) T₃ و ب) T₄.

تفجوشی شده است بهترین خواص را پس از بررسی نتایج آزمون‌های مختلف داشته است.

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 منافی با شخص، شرکت یا سازمانی برای این پژوهش ندارند.

رشد افراطی دانه و کاهش جزئی چگالی نسبی به مقدار یک درصد می‌شود.

۳- بررسی روند تفجوشی کامپوزیت ZrB₂- 20 vol% SiC - 10 vol% TiC نشان می‌دهد شروع فرایند تفجوشی و جوش خوردن ذرات از دمای ۱۶۰۰ درجه سانتی‌گراد است و تا دمای ۱۸۰۰ درجه سانتی‌گراد ادامه دارد و ادامه فرایند افزایش تراکم توسط نفوذ مرزدانه‌ای کنترل می‌شود.

۴- طبق نتایج به دست آمده از آزمون‌های مختلف (سختی، چقرمگی، استحکام خمشی و ...) نمونه کامپوزیت ZrB₂- 20 vol% SiC - 10 vol% TiC که در دمای ۱۸۰۰ سانتی‌گراد

واژه‌نامه

- | | |
|--|---|
| 1. ultra-high temperature ceramics (UHTCs) | 12. face centred cubic (FCC) |
| 2. hot press (HP) | 13. back scattered electron (BSE) |
| 3. spark plasma sintering (SPS) | 14. energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS) |
| 4. multi-stage spark plasma sintering (MS-SPS) | 15. field emission scanning electron microscopy (FESEM) |
| 5. necking | 16. secondary electron (SE) |
| 6. pyrometer | 17. microwave sintering |
| 7. X-ray diffraction (XRD) | 18. reinforcement |
| 8. scanning electron microscope (SEM) | 19. matrix |
| 9. pulse-echo | 20. Hall-Petch |
| 10. wire-cut | |
| 11. hexagonal closest packed (HCP) | |

مراجع

- | | |
|--|--|
| 1. Asl MS, Nayeibi B, Ahmadi Z, Zamharir MJ, Shokouhimehr M. Effects of carbon additives on the properties of ZrB ₂ -based composites: A review. Ceram Int. 2018; 44(7): 7334-48. https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.01.214 | 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. Asl MS, Kakroudi MG, Noori S. Hardness and toughness of hot pressed ZrB₂-SiC composites consolidated under relatively low pressure. *J Alloys Compd.* 2015; 619:481–7. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.006>
 4. Guo SQ, Kagawa Y, Nishimura T. Mechanical behavior of two-step hot-pressed ZrB₂-based composites with ZrSi₂. *J Eur Ceram Soc.* 2009; 29(4): 787–94. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.06.037>
 5. Guo SQ. Densification of ZrB₂-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>
 6. Farahbakhsh I, Ahmadi Z, Shahedi Asl M. Densification, microstructure and mechanical properties of hot pressed ZrB₂-SiC ceramic doped with nano-sized carbon black. *Ceram Int.* 2017; 43(11):8411–7. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.188>
 7. Yadhukulakrishnan GB, Rahman A, Karumuri S, Stackpoole MM, Kalkan AK, Singh RP, et al. Spark plasma sintering of silicon carbide and multi-walled carbon nanotube reinforced zirconium diboride ceramic composite. *Mater Sci Eng A.* 2012; 552: 125–33. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2012.05.020>
 8. Chakraborty S, Das PK, Ghosh D. Spark plasma sintering and structural properties of ZrB₂ based ceramics: A review. *Rev Adv Mater Sci.* 2016; 44(2):182–93. <https://doi.org/10.1002/ces2.10033>
 9. 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/10.1111/j.1551-2916.2007.01583.x>
 10. Purwar A, Mukherjee R, Ravikumar K, Ariharan S, Gopinath NK, Basu B. Development of ZrB₂-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>
 11. Rezaie A, Fahrenholtz WG, Hilmas GE. Effect of hot pressing time and temperature on the microstructure and mechanical properties of ZrB₂-SiC. *J Mater Sci.* 2007; 42(8):2735–44.
 12. Zhang L, Padture NP. Inhomogeneous oxidation of ZrB₂-SiC ultra-high-temperature ceramic particulate composites and its mitigation. *Acta Mater.* 2017; 129: 138–48. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2017.02.076>
 13. Fahrenholtz WG. Thermodynamic analysis of ZrB₂-SiC oxidation: Formation of a SiC-depleted region. *J Am Ceram Soc.* 2007; 90(1):143–8. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01329.x>
 14. Yan X, Jin X, Li P, Hou C, Hao X, Li Z, et al. Microstructures and mechanical properties of ZrB₂-SiC-Ni ceramic composites prepared by spark plasma sintering. *Ceram Int.* 2019; 45(13):16707–12. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.151>
 15. Nayebi B, Ahmadi Z, Shahedi Asl M, Parvizi S, Shokouhimehr M. Influence of vanadium content on the characteristics of spark plasma sintered ZrB₂-SiC-V composites. *J Alloys Compd.* 2019; 805:725–32. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.117>
 16. Golla BR, Thimmappa SK. Comparative study on microstructure and oxidation behaviour of ZrB₂-20 vol% SiC ceramics reinforced with Si₃N₄/Ta additives. *J Alloys Compd.* 2019; 797:92–100. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.05.097>
 17. Hu C, Sakka Y, Jang B, Tanaka H, Nishimura T, Guo S, et al. Microstructure and properties of ZrB₂-SiC and HfB₂-SiC composites fabricated by spark plasma sintering (SPS) using TaSi₂ as sintering aid. *J Ceram Soc Japan.* 2010; 118(1383): 997–1001. <https://doi.org/10.2109/jcersj2.118.997>
 18. Neuman EW, Thompson M, Fahrenholtz WG, Hilmas GE. Thermal properties of ZrB₂-TiB₂ solid solutions. *J Eur Ceram Soc.* 2021; 41(15):7434–41. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.08.004>
 19. Wu WW, Zhang GJ, Kan YM, Wang PL. Reactive hot pressing of ZrB₂-SiC-ZrC ultra high-temperature ceramics at 1800°C. *J Am Ceram Soc.* 2006; 89(9):2967–9. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01145.x>
 20. Ma H Bin, Zou J, Zhu JT, Lu P, Xu FF, Zhang GJ. Thermal and electrical transport in ZrB₂-SiC-WC ceramics up to 1800 °C. *Acta Mater.* 2017; 129:159–69. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2017.02.052>
 21. Monteverde F, Bellosi A. Effect of the addition of silicon nitride on sintering behaviour and microstructure of zirconium diboride. *Scr Mater.* 2002; 46(3):223–8.
 22. Guo SQ, Nishimura T, Mizuguchi T, Kagawa Y. Mechanical properties of hot-pressed ZrB₂-MoSi₂-SiC composites. *J Eur Ceram Soc.* 2008; 28(9):1891–8. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.01.003>
 23. Han W, Li G, Zhang X, Han J. Effect of AlN as sintering aid on hot-pressed ZrB₂-SiC ceramic composite. *J Alloys Compd.* 2009; 471(1–2):488–91. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.03.135>
 24. C, Liu X, Niu J, Feng L, Yue H. High temperature mechanical properties of laminated ZrB₂-SiC based ceramics. *Ceram Int.* 2016; 42(16):18148–53. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.08.129>
 25. Xiang L, Cheng L, Shi L, Yin X, Zhang L. Mechanical and ablation properties of laminated ZrB₂-SiC/BN ceramics. *J Alloys Compd.* 2015; 638: 261–6. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.097>
 26. Nisar A, Ariharan S, Venkateswaran T, Sreenivas N, Balani K. Effect of carbon nanotube on processing, microstructural, mechanical and ablation behavior of ZrB₂-20SiC based ultra-high temperature ceramic composites. *Carbon N Y.* 2017; 111:269–82. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbon.2016.10.002>

27. Yang F, Zhang X, Han J, Du S. Characterization of hot-pressed short carbon fiber reinforced ZrB₂-SiC ultra-high temperature ceramic composites. *J Alloys Compd.* 2009; 472(1-2):395-9. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.04.092>
28. Shahedi Asl M, Ghassemi Kakroudi M. Characterization of hot-pressed graphene reinforced ZrB₂-SiC composite. *Mater Sci Eng A.* 2015; 625: 385-92. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2014.12.028>
29. Pierson HO. Carbides of Group VI. *Handb Refract Carbides Nitrides.* 1996; 100-17.
30. Ghafuri F, Ahmadian M, Emadi R, Zakeri M. Effects of SPS parameters on the densification and mechanical properties of TiB₂-SiC composite. *Ceram Int.* 2019; 45(8):10550-7. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.02.119>
31. Mohamed JJ, Salim SAS, Ahmad ZA. Comparative Study on the Effect of Zr⁴⁺ and Ca²⁺ Doping on the Properties of NiO. *Procedia Chem.* 2016; 19:949-54. <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1876619616001868>
32. Sengupta P, Sahoo SS, Bhattacharjee A, Basu S, Manna I. Effect of TiC addition on structure and properties of spark plasma sintered ZrB₂-SiC-TiC ultrahigh temperature ceramic composite. *J Alloys Compd.* 2021; 850:156668. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156668>
33. Istgaldi H, Nayebi B, Ahmadi Z, Shahi P, Asl MS. Characterization of ZrB₂-TiC composites reinforced with short carbon fibers. *Ceram Int.* 2020; 46(14): 23155-64. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.06.095>
34. Sharma A, Karunakar DB. Effect of SiC and TiC addition on microstructural and mechanical characteristics of microwave sintered ZrB₂ based hybrid composites. *Ceram Int.* 2021; 47(18):26455-64. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.058>
35. Istgaldi H, Shahedi Asl M, Shahi P, Nayebi B, Ahmadi Z. Solid solution formation during spark plasma sintering of ZrB₂-TiC-graphite composites. *Ceram Int.* 2020; 46(3):2923-30 <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.287>
36. 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>
37. Balak Z, Shahedi Asl M, Azizieh M, Kafashan H, Hayati R. Effect of different additives and open porosity on fracture toughness of ZrB₂-SiC-based composites prepared by SPS. *Ceram Int.* 2017; 43(2): 2209-20. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.005>
38. Perez N. *Fracture Mechanics* [Internet]. Cham: Springer International Publishing; 2017. <https://link.springer.com/10.1007/978-3-319-24999-5>