

بررسی اثر دما بر ریزساختار و خواص مکانیکی کامپوزیت سرامیکی فوق دما بالا ZrB₂-SiC-TiC به روش SPS چند مرحله‌ای

سپهر پوربحرینی و مهدی احمدیان*

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

چکیده: زیتتر ZrB₂ به دلیل ماهیت کووالانسی و دمای زیتتر بالا با چالش مواجه است. بررسی تحقیقات قبلی نشان داد، حضور حداکثر ۲۰٪ حجمی SiC در میان افزودنی‌های پیشنهاد شده، موجب بهبود فرایند زیتتر 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 SPS با تکنیک 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 °C تا ۱۹۰۰ °C و فشار ۳۰ MPa و افزودنی ۱۰ درصد TiC بررسی شد. افزودن TiC تا ۱۰٪ حجمی به کامپوزیت ZrB₂-20 vol% SiC و زیتتر آن در دمای ۱۸۰۰ °C و زمان ماند ۵ 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٪ چگالی نسبی و بهبود خواص مکانیکی شامل سختی (۱۴٪)، مدول الاستیک (۱۲٪)، استحکام شکست (۲۰٪) و چقرمگی شکست (۸٪) شد؛ مقایسه نتایج این پژوهش نسبت به تحقیقات قبل نشان داد استفاده از SPS با تکنیک چندمرحله‌ای به جای SPS تک مرحله‌ای موجب کاهش دما و زمان ماند جهت رسیدن به تراکم بالای ۹۹٪ شد. همچنین نتایج نشان داد افزایش بیشینه دمای زیتتر به ۱۹۰۰ °C در کامپوزیت ZrB₂-20 vol% SiC - 10 vol% TiC موجب رشد افراطی دانه و کاهش جزئی چگالی نسبی به مقدار ۱٪ می‌شود.

واژه‌های کلیدی: سرامیک فوق دما بالا، کامپوزیت‌های سرامیکی، دی‌یورید زیرکونیوم، کاربید سیلیسیوم، کاربید تیتانیوم، تفجوشی پلاسما جرقه‌ای چند مرحله‌ای، محلول جامد.

Investigation of the Effect of Temperature on the Microstructure and Mechanical Properties of the Ultra-High Temperature Ceramic Composite ZrB₂-SiC-TiC Using the Multi-Step SPS 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 with 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% 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 enhancements were observed in 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 soaking time 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, carbon fiber, multi-step spark plasma sintering, solid solution.

۱- مقدمه

باشد (۲). از جمله ترکیباتی که اخیراً توجه محققان را جهت ساخت UHTC به خود جلب کرده است، ZrB₂ بوده که به دلیل برخورداری از مجموعه‌ای از خواص مناسب شامل دمای ذوب بسیار بالا (۳۲۴۵ درجه سانتی‌گراد)، 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 (۲/۴-۴/۸) MPa.m^{1/2} (۴) و نیاز به انرژی زیاد جهت زینتر 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 زینتر و همچنین بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت‌های ZrB₂-

مقاومت مواد در برابر شرایط سخت کاری، توجه محققان را به بررسی سرامیک‌های فوق دما بالا (UHTCs) 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 گفت‌وگوی 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

SiC می‌شود (۵ و ۶) در چند سال اخیر، ساخت کامپوزیت UHTC پایه $ZrB_2-20 \text{ vol\% SiC}$ توسط روش پرس گرم (HP)^۲ (۶ و ۷) و تف جوشی پلاسما جرقه ای (SPS)^۳ (۸) توجه محققان را به خود جلب کرده است. SPS به‌عنوان یک روش نوین برای ساخت مواد پیشرفته در دهه اخیر مورد استفاده قرار گرفته است. سرامیک‌های فوق دما بالا بورایدی به دلیل ماهیت پیوند کووالانسی بین فلز و B، جهت زینتر شدن با چالش مواجه‌اند و به دمای بالا ۲۰۰۰ درجه سانتی‌گراد نیاز دارد (۶ و ۹) از طرف دیگر انجام فرایند زینتر در این دما و دماهای بالاتر، موجب رشد افراطی دانه‌ها و افت خواص مکانیکی می‌شود، به همین منظور جهت جلوگیری از رشد افراطی دانه از روش‌های نوین مانند SPS به جای HP استفاده می‌شود. همچنین به نظر می‌رسد می‌توان با کنترل شرایط زینتر و استفاده از تکنیک‌هایی مانند زینتر چندمرحله‌ای (MS-SPS)^۴، بیشینه دما و زمان ماند کامپوزیت در بیشینه دما را می‌توان کاهش داد. این امر موجب موکول کردن بخشی از فرایند زینتر مانند فعال‌سازی سطح و تشکیل گلوبی، به دماهای پایین‌تر و دستیابی به تراکم کامل در بیشینه دما در زمان کمتر می‌شود (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 می‌شود، 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 می‌شود؛ لذا این فرایند امکان دستیابی به نرخ رشد بسیار بالا دما را فراهم می‌کند، 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 ویژگی‌های فوق‌الذکر، این فرایند امکان تفجوشی سرامیک‌ها که درجه تفجوش‌پذیری آن‌ها کم است و نیاز به دما و زمان مانند بالا دارند را تسهیل می‌کند، علاوه بر این به دلیل زمان کم فرایند از رشد بی‌رویه دانه‌ها و ایجاد میکروترک در ساختار جلوگیری کرده و همچنین مانع تجزیه ترکیبات می‌شود (۹).

با این حال استفاده از کامپوزیت‌های $ZrB_2-20/30 \text{ vol\% SiC}$ محدودیت‌های زیادی را به همراه دارد، به‌عنوان مثال نیاز به دمای زینتر نسبتاً بالا (۱۹۵۰-۱۹۰۰ درجه سلسیوس 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 می‌شود (۱۱-۱۳). برای پیشگیری از این مشکلات، گروه‌های تحقیقاتی زیادی به بررسی چندین ماده افزودنی فلزی و سرامیکی مانند Ni (۱۴)، Ti (۱۰)، V (۱۵)، Ta (۱۶)، TaSi₂ (۱۷)، TiB₂ (۱۸)، ZrC (۱۹)، WC (۲۰)، Si₃N₄ (۲۱)، MoSi₂ (۲۲)، AlN (۲۳)، BN (۲۴ و ۲۵) CNT (۲۶)، الیاف کربنی (۲۷)، و گرافن (۲۸) پرداخته‌اند. کاربید تیتانیوم (TiC) به‌عنوان یک ماده افزودنی در زمینه ZrB_2 می‌تواند موجب تشکیل محلول جامد و بهبود خواص مکانیکی شود. همچنین به نظر می‌رسد TiC (گروه فضایی: Fm-3m) با داشتن ویژگی‌هایی مانند چگالی نسبتاً پایین (۴/۹۱ g/cm³)، ظرفیت حرارتی کم (۳۳/۸ J/mol.K)، دمای ذوب بالا (۳۰۶۷ درجه سلسیوس)، سختی بالا (۲۸/۳۵ GPa)، استحکام شکست مناسب (۲۴۰ MPa) و مدول الاستیک بالا (۴۴۸ GPa)، افزودنی مناسبی برای کامپوزیت پایه ZrB_2-SiC می‌باشد (۲۹) از آنجا که اثر بخشی TiC در زمینه ZrB_2 به شرایط زینتر، خصوصاً دما وابسته است و اطلاعات کافی در این زمینه وجود ندارد، لذا به بررسی دقیق‌تر 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 $ZrB_2-20 \text{ vol\% SiC}$ پرداخته شده است. بدین منظور مواد اولیه پس از فرایند مخلوط کردن در فشار ۳۰ MPa در بیشینه دماهای ۱۶۰۰، ۱۷۰۰، ۱۸۰۰ و ۱۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به روش SPS چندمرحله‌ای زینتر و خواص آن جهت انتخاب دمای بهینه بررسی شد.

جدول ۱- نام اختصاری کامپوزیت‌های ساخته‌شده در این پژوهش

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

۲- مواد و روش تحقیق

۱-۲- مواد

در پژوهش حاضر از دی‌بورید زیرکونیوم (ZrB₂) با خلوص ۹۹ درصد تولید شرکت هونگ‌وونانو با اندازه پودر $11 \mu\text{m} <$ و d_{50} $5 \mu\text{m}$ ، سیلیسیوم کاربید (SiC) با خلوص ۹۹ درصد با اندازه پودر $10 \mu\text{m} <$ و d_{50} $7 \mu\text{m}$ تولید شرکت سیگما آلدریج، تیتانیوم کاربید (TiC) با خلوص ۹۹ درصد $2 \mu\text{m} <$ و d_{50} $1 \mu\text{m}$ 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 گرفته شده 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^۵ با کاپ از جنس پلی‌اتیلن^۶ و گلوله زیرکونیایی با قطرهای ۱ و ۲ سانتی‌متر در محیط تر (اتانول) مخلوط شدند. به‌منظور دستیابی به ترکیب همگن و همچنین جلوگیری از ورود ناخالصی از گلوله‌های زیرکونیایی با زمان بهینه ۲ ساعت، سرعت 250 rpm و نسبت گلوله به پودر ۱:۵ (۳۰) استفاده شد. بعد از فرایند آسیاکاری، دوغاب حاصل به‌وسیله خشک‌کن در دمای 70°C به مدت ۲۴ ساعت خشک و به‌وسیله مش ۶۰ دانه‌بندی شد.

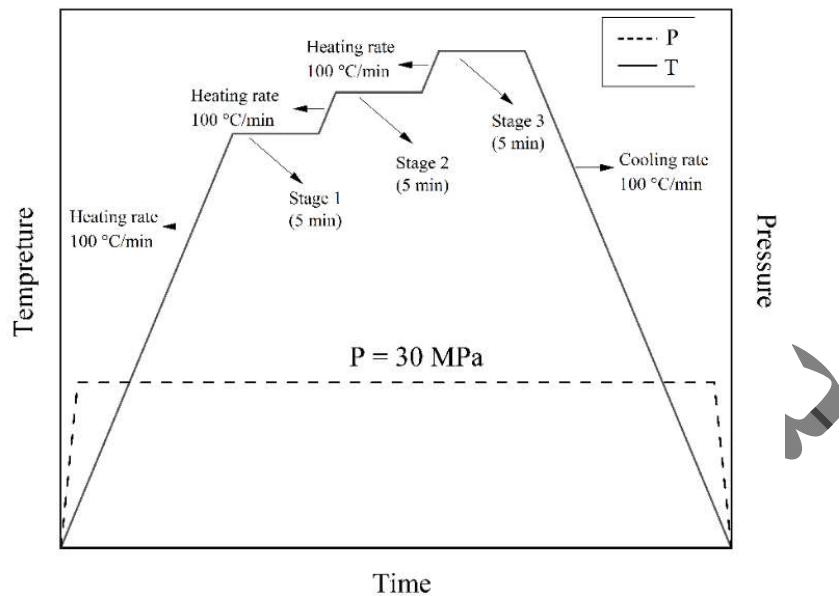
جدول ۲- جدول دماهای استفاده‌شده در فرایند SPS.

| 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 |

۲-۲-۲- زیتر کردن

جهت زیتر کردن کامپوزیت‌های مدنظر، روش زیتر جرقه پلاسما چندمرحله‌ای (MS-SPS) مورد استفاده قرار گرفت. در این پژوهش نرخ رشد و کاهش دما $100^\circ\text{C}/\text{min}$ ، زمان ماند در هر مرحله ۵ دقیقه و اختلاف دما هر مرحله 100°C در نظر گرفته شد (شکل ۱). بیشه 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 استفاده شده در این پژوهش از جنس گرافیت بوده و از دو سنبه و یک استوانه تو خالی تشکیل شده است. سنبه بالایی دارای یک سوراخ ته بسته جهت اندازه‌گیری دما به وسیله پیرومتر می‌باشد. دستگاه SPS مورد استفاده در این پژوهش توسط شرکت KPF ایران ساخته شده است، حداکثر خروجی جریان آن برابر با ۵۰۰۰ آمپر و حداکثر خروجی ولتاژ آن برابر با ۸ ولت می‌باشد. بین تمامی سطوح و پودر فشرده شده به‌منظور جلوگیری از چسبیدن نمونه به قالب و ایجاد سطح تماس کامل بین پودر و سنبه‌ها کاغذ گرافیتی قرار می‌گیرد.

جهت شروع فرایند زیتر، قالب حاوی پودر درون محفظه SPS طوری که سوراخ تعبیه‌شده روی سنبه بالایی دقیقاً روبه‌روی سوراخ پیرومتر^۷ (برای اندازه‌گیری دما) قرار گیرد، 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 روی سنبه‌ها به 30 MPa می‌رسد. بعد از تنظیم نیروی فک با افزایش



شکل ۱- نمودار فرایند SPS چندمرحله‌ای در پژوهش حاضر.

میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل PHILIPS XL30 با ولتاژ کاری ۲۵ Kv استفاده شد. جهت تعیین سختی نمونه‌های زینتر شده، از روش میکرو سختی ویکرز به وسیله دستگاه SN-MM-5408X-2010 از شرکت Bocchi استفاده شد که بر اساس استاندارد ASTM C-1327 روی سطح پولیش خورده ۵ مرتبه بار ۵۰۰ gr به مدت ۱۰ ثانیه اعمال شد سپس سختی نمونه‌ها بر اساس رابطه ۱ محاسبه و میانگین گرفته شد.

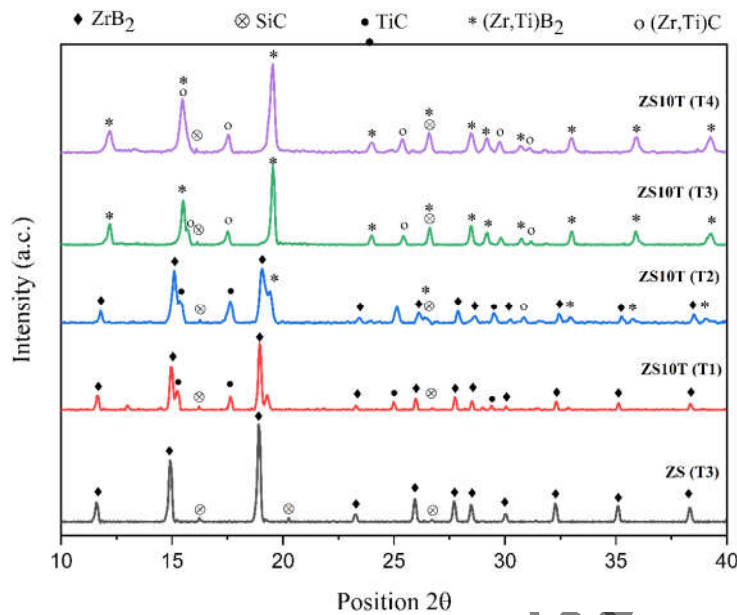
$$H_v = 1.854 \frac{F}{d^2} \quad (1)$$

در رابطه فوق H_v سختی ویکرز، F مقدار بار اعمالی (Kg) و d میانگین قطرهای هرم محل اثر (mm) گزارش شده که به وسیله تصویربرداری با میکروسکوپ الکترونی اندازه‌گیری شده است. جهت اندازه‌گیری مدول الاستیک از روش التراسونیک برگشتی^۹ و به وسیله اندازه‌گیری سرعت حرکت موج فراصوت در نمونه‌ها با استفاده از دستگاه ultrasonic pulse/echo ساخت شرکت Matest استفاده شد. بر اساس استاندارد ASTM E494 نمونه با ابعاد ۱۰×۱۰×۲ میلی‌متر آماده شده و با اندازه‌گیری سرعت رفت و برگشت امواج طولی و عرضی صوت درون نمونه می‌توان مدول الاستیک نمونه کامپوزیتی را بررسی کرد.

جریان به صورت کنترل شده دمای نمونه را با نرخ ۱۰۰ °C/min افزایش می‌دهیم تا به دمای مرحله ۱ برسد سپس با ثابت نگه داشتن میزان جریان، نمونه را به مدت ۵ 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 به صورت کنترل شده با نرخ تعیین شده کاهش می‌یابد.

۲-۳- روش های مشخصه یابی

جهت تعیین چگالی ظاهری از روش ارشمیدس و بر اساس استاندارد ASTM B962-13 استفاده شد همچنین جهت بررسی فازهای موجود در نمونه‌های تهیه شده از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD)^{۱۰} استفاده شد. دستگاه استفاده شده جهت آنالیز فازی Xpert MDP می‌باشد، لامپ استفاده شده در این دستگاه، $\text{MoK}\alpha$ با طول موج $\lambda = 0.709 \text{ nm}$ در بازه $10 < \theta < 45$ و $\text{Step size} = 0.05$ می‌باشد. جهت بررسی پراکندگی اجزای کامپوزیت، ریزساختار، مورفولوژی سطح شکست، بررسی مسیر و نحوه رشد ترک و اندازه‌گیری طول ترک حاصل از تست سختی ویکرز و همچنین اندازه‌گیری ذرات پودر، از



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

ZrO_2 و واکنش‌های ناشی از فرایندهای مکانیکی وجود ندارد. از آنجایی شعاع یونی Zr^{4+} (۰/۰۷۹ nm) (۳۱ و ۳۲) و Ti^{4+} (۰/۰۶۸ nm) (۳۲)، جایگزینی یون Zr^{4+} موجود در شبکه HCP^1 ذرات ZrB_2 با یون Ti^{4+} موجود در شبکه FCC^۱ و ذرات TiC محتمل است و محلول‌های جامد $(Ti,Zr)C$ و $(Zr,Ti)B_2$ را ایجاد می‌کنند (۳۳). از طرف دیگر چون این جابه‌جایی موجب ایجاد اعوجاج در شبکه می‌شود پیک‌های ZrB_2 و TiC حاصل از آنالیز XRD کامپوزیت‌های زینتر شده با مقداری شیفت همراه است. با توجه به پراش پرتو ایکس کامپوزیت ZS10T در دمای T_1 حدود ۱ درجه بعد از پیک صفحه (۱۰۱) مربوط به ZrB_2 ، یک پیک جدید مشاهده می‌شود که می‌تواند 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 کم‌تر نسبت به پیک‌های ZrB_2 ایجاد شده است که می‌تواند نشان‌دهنده حضور تعداد بیش‌تر یون Ti^{4+} در شبکه ZrB_2 باشد، اما شدت کم پیک‌های جدید می‌تواند به دلیل عمق نفوذ کم اتم‌های Ti در شبکه ZrB_2 باشد.

در دماهای بالاتر (T_3 ، T_4) پیک‌های مربوط به ZrB_2

به‌منظور بررسی استحکام خمشی نمونه‌های زینتر شده از روش آزمون خمش سه‌نقطه‌ای بر اساس استاندارد ASTM-C1161 با ابعاد $25 \times 2 \times 1/5$ استفاده شد. دستگاه استفاده‌شده در آزمون خمش، مدل STM-20 بود. از هر نمونه زینتر شده دو قطعه خمش به‌وسیله وایرکات^۸ بریده شد و از آن‌ها تست خمش^۳ نقطه‌ای گرفته شد. جهت تعیین مقدار چقرمگی شکست کامپوزیت‌ها از اندازه‌گیری ترک ایجادشده در گوشه‌های اثر هرمی ویکرز بر اساس 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- بحث و نتایج

۳-۱- فازشناسی

آنالیز پراش پرتو ایکس کامپوزیت ZS10T در چهار دسته دمای T_1, T_2, T_3, T_4 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 به‌وسیله گلوله‌های

به‌طور کامل شیفت پیدا کرده و اثری از دو قله در کنار هم نیست که این امر می‌تواند به دلیل افزایش عمق نفوذ یون Ti^{4+} درون‌دانه‌های ZrB_2 و افزایش درصد حجمی محلول جامد نسبت به زمینه باشد. نفوذ یون Zr^{4+} درون شبکه TiC به طریق مشابه باعث شیفت پیک‌های مربوط به TiC به سمت زوایای کم‌تر 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 کوچک‌تر بودن نسبت به یون Zr^{4+} موجب کاهش فاصله بین صفحات شبکه ZrB_2 می‌شود. با توجه به (رابطه ۲) و ثابت بودن طول‌موج اشعه ایکس، کاهش فاصله صفحات (d) موجب افزایش زاویه پیک مربوط به آن صفحه می‌شود؛ لذا حضور Ti در شبکه ZrB_2 منجر به انتقال پیک صفحات به زوایای بیشتر می‌شود. همچنین حضور یون Zr^{4+} در شبکه TiC باعث افزایش فاصله صفحات شبکه TiC می‌شود؛ بنابراین حضور یون Zr^{4+} منجر به انتقال پیک‌های صفحات TiC به زوایای کم‌تر می‌شود.

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

با مقایسه شدت پیک‌های کامپوزیت ZS نسبت به کامپوزیت ZS10T مشاهده شد که شدت پیک‌های ZrB_2 در کامپوزیت ZS بیشتر از ZS10T است که دلیل آن را می‌توان به بیش‌تر بودن درصد ZrB_2 (۸۰٪Vol) در ZS نسبت به ZS10T (۷۰٪Vol) نسبت داد.

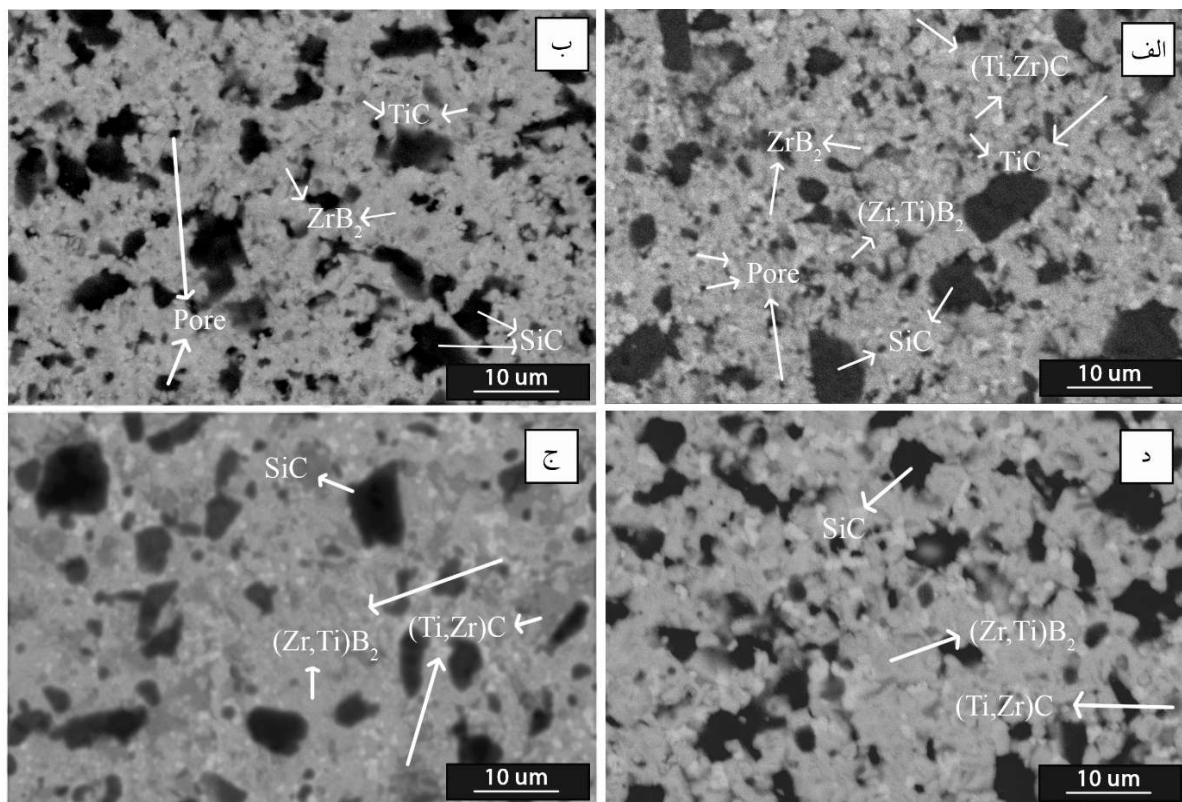
۳-۲- ارزیابی میکرو ساختار

جهت بررسی دقیق تأثیر دما بر ریزساختار کامپوزیت ZS10T از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)^{۱۳} استفاده شد. با توجه به تصاویر به‌دست‌آمده توسط میکروسکوپ الکترونی در حالت الکترون بازگشتی (BSE)^{۱۴} که از سطح عمود بر راستای فشار در فرایند زینتر کامپوزیت ZS10T در شکل (۴) 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 می‌باشد. با توجه به تصاویر (الف و ب) در شکل (۴)، عمده TiC در دمای T_1 و T_2 به‌صورت نامحلول بوده و نواحی که Ti درون شبکه ZrB_2 نفوذ کرده است، درصد کمی از زمینه را شامل می‌شود. اما در تصاویر (ج و د) در شکل (۴)، مشاهده شد با افزایش دما به T_3 و T_4 مقادیر بیش‌تری از Ti در دانه‌های ZrB_2 نفوذ کرده است. از آنجایی که نفوذ Ti در زمینه ZrB_2 تابع زمان و دما زینتر می‌باشد، لذا غلظت Ti در زمینه ZrB_2 به‌صورت یکدست نبوده و شاهد تشکیل محلول جامد $(Zr,Ti)B_2$ با غلظت‌های مختلف Ti در شبکه ZrB_2 هستیم. از آنجاکه بورایدهای Ti و Zr انحلال کامل در یکدیگر دارند (۳۴)، بنابراین تشکیل محلول جامد $(Zr,Ti)B_2$ با غلظت‌های مختلف دور از انتظار نیست. از طرف دیگر چون دقت آنالیز EDS^{۱۵} در ارائه مقادیر عناصر به‌خصوص عناصر سبک مانند کربن و برم دقیق نمی‌باشد، نمی‌توان نسبت دقیق اتمی Ti به Zr را در محلول جامد $(Zr,Ti)B_2$ به‌دست آورد.

جهت بررسی دقیق‌تر پراکندگی فازی از آنالیز عنصری (EDS) نقطه‌ای استفاده شد (شکل ۴).

از آنجایی که ترکیبات دارای عناصر با عدد اتمی بالاتر، نواحی روشن‌تری را ایجاد می‌کنند و عدد اتمی Zr از Ti بیش‌تر است؛ لذا با توجه به تصاویر به‌دست‌آمده از میکروسکوپ الکترونی در حالت BSE، با نفوذ Ti در شبکه ZrB_2 ، نواحی مربوط به ZrB_2 تیره‌تر و با نفوذ Zr به شبکه TiC نواحی مربوط به شبکه TiC روشن‌تر می‌شود؛ لذا با توجه به شکل (۳-ج و د)، در کامپوزیت ZS10T که در دماهای T_3 و T_4 زینتر شده است، به نظر می‌رسد فرایند انحلال به‌صورت کامل انجام و ساختار یکپارچه‌ای ایجاد شده است. با توجه به کنترل میزان نفوذ Ti به‌وسیله زمان و دما، از آنجایی که زمان ماند در هر پله از زینتر 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 به‌وسیله آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) تأیید شده است. بر اساس رابطه ۳ به لحاظ ترمودینامیکی نیز تشکل ZrC از دمای ۱۹۰۰-۰ درجه



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

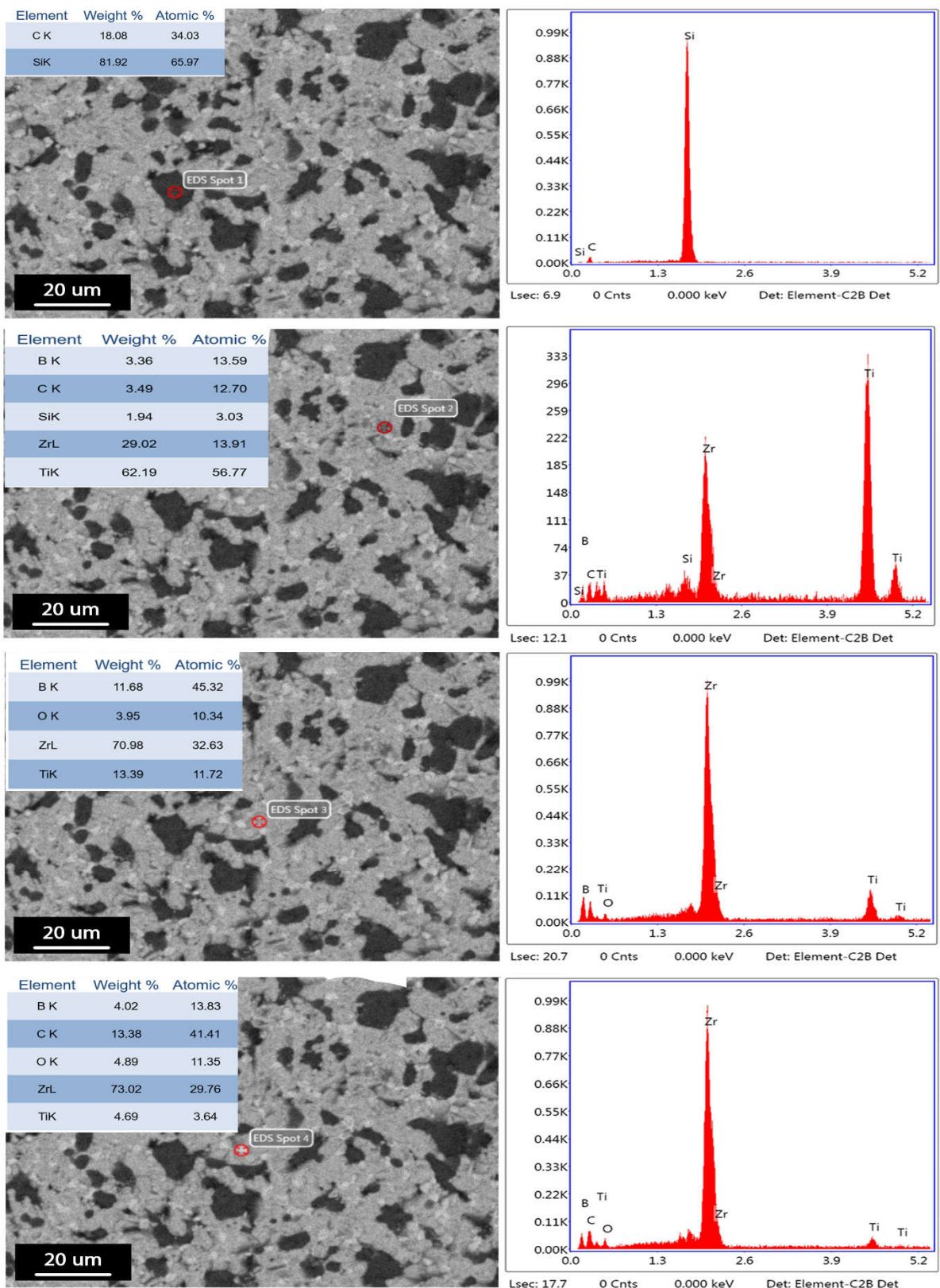
درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ دقیقه به صورت تک‌مرحله‌ای، ساختاری با تخلخل‌های باز و عدم یکپارچگی در سطح به دست آورد. تغییر حالت تخلخل‌ها از حالت باز به حالت کروی در کامپوزیت‌های زینتر شده به روش چندمرحله‌ای می‌تواند ناشی از اثر فعال شدن سطح جهت نفوذ در مرحله دم‌پایین و شروع متراکم شدن در مرحله دم‌بالا باشد.

نسبت تخلخل‌های مشاهده شده در سطح کامپوزیت ZS10T زینتر شده در مجموعه دما T_1 و T_2 بیش‌تر از مقادیر اندازه‌گیری شده به روش ارشمیدس (به ترتیب $\rho=84$ و $\rho=90$) بود که علت آن می‌تواند عدم چسبندگی مناسب دانه‌های SiC به زمینه به دلیل دمای پایین زینتر و عدم چسبندگی مناسب ذرات SiC به زمینه باشد، که حین فرایند سنباده‌زنی از زمینه جدا شده و حفراتی به جای گذاشته است. حضور این حفرات حاکی از عدم زینتر مناسب در این دما است.

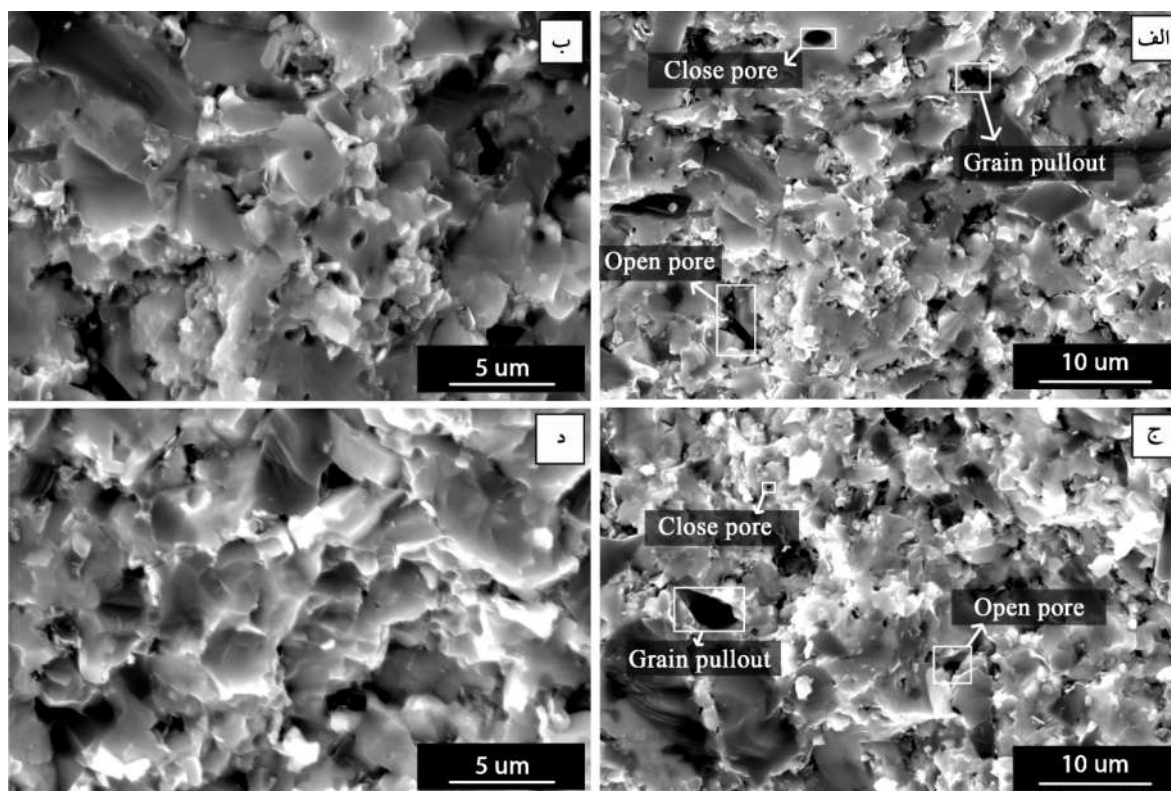
ساختی‌گراد امکان‌پذیر نمی‌باشد و انرژی آزاد گیبس این رابطه در دمای زینتر مثبت است (۳۶). همچنین در آنالیز XRD پیک‌های مربوط به فاز ZrC به صورت تنها مشاهده نشد.



بررسی تصاویر FESEM به دست آمده از سطح شکست کامپوزیت ZS10T (شکل ۵) در حالت الکترون ثانویه (SE)^{۱۶} نشان داد حفرات موجود در سطح کامپوزیت ZS10T که در دمای T_1 و T_2 زینتر 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 زینتر 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 زینتر ترکیب $TiB_2-20\%SiC$ در بیشینه دمای ۱۷۰۰



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



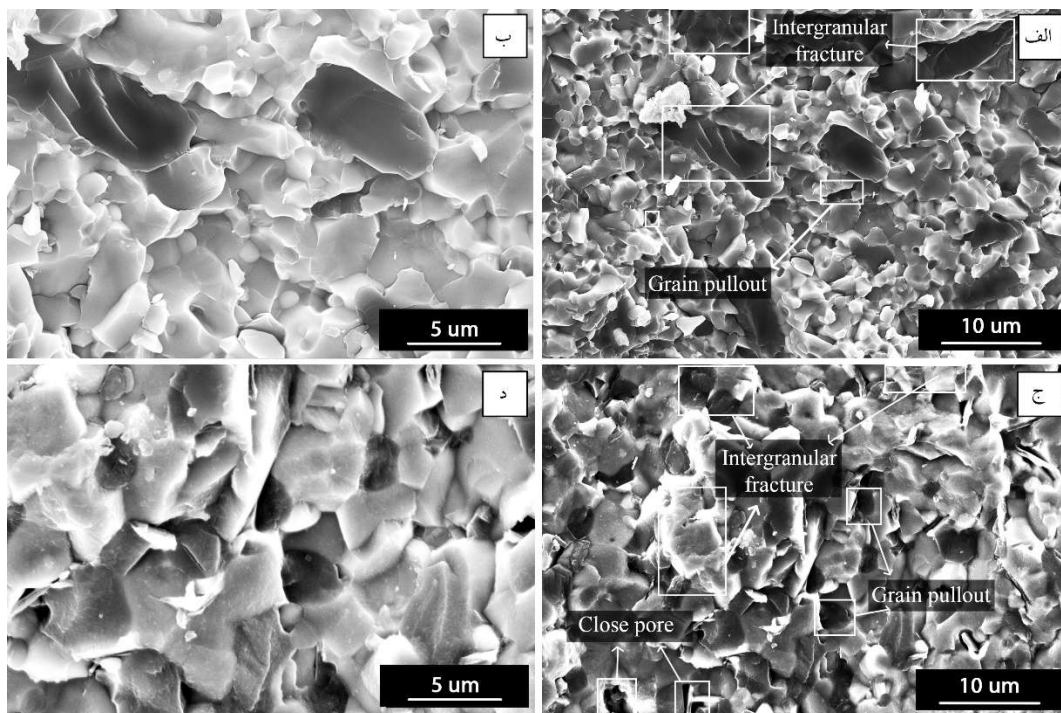
شکل ۵- تصاویر FESEM از مقطع شکست کامپوزیت $\text{ZrB}_2\text{-}20 \text{ vol}\% \text{ SiC} - 10 \text{ vol}\% \text{ TiC}$ در دمای الف و ب (T_1 ، ج و د) T_2 .

۳-۳- تراکم و چگالی

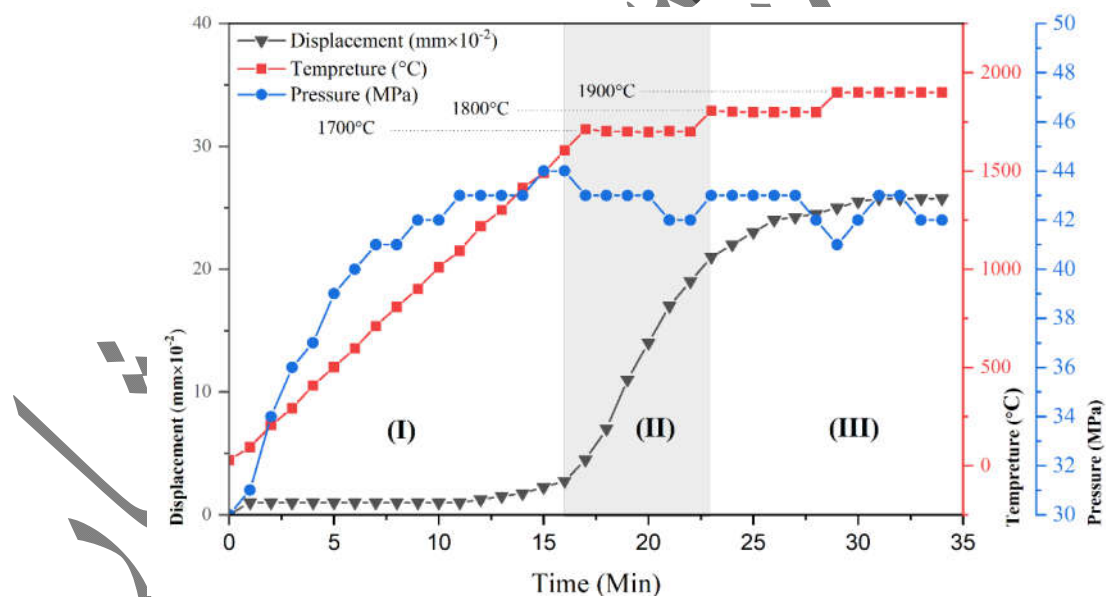
رفتار متراکم شدن ZrB_2 بر اساس جابه‌جایی و فشار وارد بر فک‌ها مورد بررسی قرار گرفت (شکل ۷). رفتار تراکمی کامپوزیت در فرایند زیتتر شدن را می‌توان به ۳ مرحله تقسیم کرد. در مرحله (I) به دلیل بازآرایی پودر که ناشی از فشار فک‌ها (30 MPa) می‌باشد و درعین حال انبساط حرارتی پودرها تا دمای 1600°C ، دو فرایند انبساطی و انقباضی به صورت هم‌زمان اتفاق می‌افتد؛ لذا تغییر زیادی در فاصله فک‌ها رخ نمی‌دهد. در مرحله دوم با افزایش دما از 1600°C درجه سانتی‌گراد به بعد به دلیل تغییر شکل پلاستیک ذرات پودر و تشکیل گلوبی که باعث افزایش نقاط اتصال ذرات شده و بیش‌ترین نرخ انقباض را شامل می‌شود، تراکم اصلی کامپوزیت در این مرحله رخ می‌دهد و می‌توان آن را اصلی‌ترین مرحله تراکم نامید که در پله اول و ابتدای پله دوم دمای ماند رخ می‌دهد. در مرحله سوم نرخ تراکم کاهش می‌یابد. کاهش نرخ تراکم در مرحله ۳ می‌تواند بیانگر کنترل تف‌جوشی و تراکم به وسیله نفوذ مرزدانه‌ای باشد.

تصاویر FESEM^{۱۷} حاصل از سطح شکست کامپوزیت ZS10T که در دسته دمای T_3 و T_4 زیتتر شده‌اند (شکل ۵)، نشان داد مقادیر حفرات کاهش پیدا کرده و به صورت تکی و کوچک در زمینه حضور دارند و مورفولوژی حفرات به صورت کروی و بسته است. همچنین بررسی تصاویر نشان داد نسبت حفرات به زمینه با چگالی اندازه‌گیری شده به طریق ارشمیدس ($p=99$ و $p=99$) تطابق دارد.

با توجه به تصاویر به دست آمده از میکروسکوپ روبشی الکترونی (SEM) در شکل (۳)، می‌توان استنباط کرد، فازهای SiC و TiC به صورت همگن در زمینه ZrB_2 پراکنده شده‌اند. همچنین با توجه به شکل‌های (۵) و (۶) می‌توان دریافت سطح شکست در دماهای T_1 ، T_2 ، T_3 و T_4 عمدتاً بین‌دانه‌ای بوده که موجب افزایش میسر 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.



شکل ۶- تصاویر FESEM از سطح شکست کامپوزیت $ZrB_2-20 \text{ vol}\% \text{ SiC} - 10 \text{ vol}\% \text{ TiC}$ 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 $ZrB_2-20 \text{ vol}\% \text{ SiC} - 10 \text{ vol}\% \text{ TiC}$ زیتر شده در دسته دما T_3 .

حرارتی کامپوزیت می باشد. از دمای 1100°C درجه سانتی گراد تا دمای 1700°C درجه سانتی گراد فشار وارد بر فکها تقریباً ثابت می باشد که می تواند بیانگر تغییر فرم ذرات در دمای بالا و

فشار وارد بر فکها در فرایند زیتر نشان داد در مرحله (I) نرخ افزایش فشار وارد بر فکها تا دمای 710°C درجه سانتی گراد زیاد شده و به تدریج کاهش می یابد که این امر ناشی از انبساط

جدول ۳- چگالی نسبی کامپوزیت ZrB₂-20 vol% SiC – 10

vol% TiC زینتر شده در دسته دماهای T₁ تا T₄

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

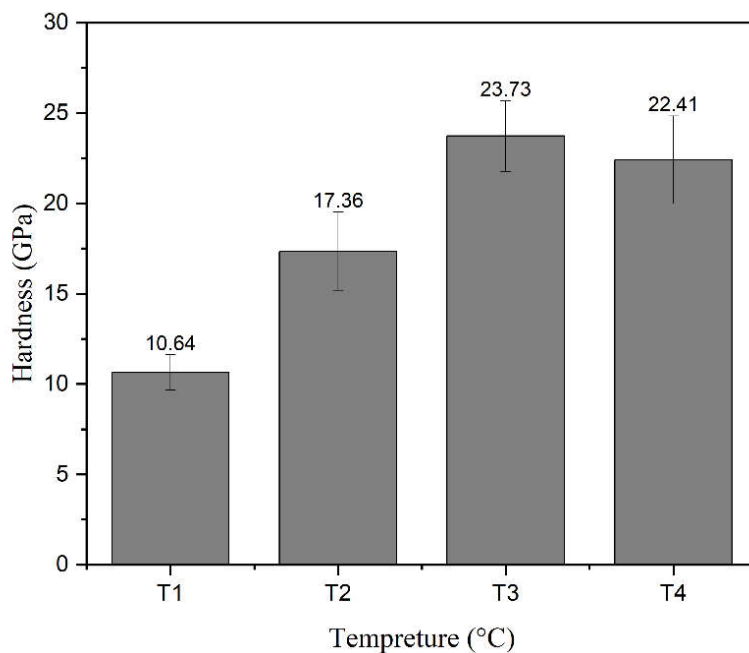
سانتی گراد است. در جدول (۳) چگالی نسبی اندازه‌گیری شده به روش ارشمیدس کامپوزیت ZS10T در دماهای T₁، T₂، T₃ و T₄ ارائه شده است.

۳-۴- سختی

تغییرات سختی کامپوزیت ZS10T برحسب دمای زینتر 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 زینتر مناسب، چسبندگی نامناسب ذرات به یکدیگر، چگالی نسبی پایین (ρ=۸۴) و عدم تشکیل محلول جامد 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 می‌توان به ایجاد فاز محلول جامد (Zr,Ti)B₂ و (Ti,Zr)C در دماهای T₂ و T₃ اشاره کرد. افزایش بیشینه دما زینتر به ۱۹۰۰ درجه سانتی گراد موجب کاهش جزئی سختی شد. از آنجایی که مقدار چگالی، کاهش بسیار کمی داشته است لذا افت سختی می‌تواند به دلیل رشد افراطی دانه‌ها در این دما باشد. اندازه بلورکهای ZrB₂ به وسیله روش اصلاح شده دبای شرر محاسبه و در جدول (۴) ارائه شده است.

جایگیری نهایی ذرات پودر باشد. در ناحیه (II) نرخ تغییر فشار وارد بر فک‌ها نزولی شده که دلیل آن می‌تواند ایجاد گلوئی^{۱۸} 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 فرآیند زینتر 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 سانتی گراد به دلیل انبساط حرارتی، فشار وارد بر فک‌ها افزایش می‌یابد. لازم به ذکر است ماهیت فرآیند زینتر و تراکم شدن کامپوزیت در فرآیند SPS به صورت کامل مشخص نبوده و کماکان نیاز به بررسی دقیق دارد.

با توجه به چگالی‌های اندازه‌گیری شده به روش ارشمیدس، اثر دما بر تراکم کامپوزیت ZS10T زینتر شده در دسته دماهای T₁، T₂، T₃ و T₄ مورد بررسی قرار گرفت. در فرآیند SPS به وسیله تغییر میزان جریان اعمال شده به صورت پالسی و تغییر ابعاد سطح عمود بر جهت اعمال فشار بر کامپوزیت می‌توان دمای فرآیند زینتر را کنترل کرد. از آنجاکه ابعاد کامپوزیت در تمامی سطوح پژوهش ثابت است؛ لذا تنها با افزایش میزان جریان پالسی امکان افزایش دما فرآیند فراهم می‌شود که موجب فعال شدن مسیرهای بیش تر نفوذی می‌شود. بر اساس روند تغییرات ایجاد شده در چگالی نسبی می‌توان دریافت با افزایش بیشینه دما در دسته دمای T₁ تا T₃ از ۱۶۰۰ به ۱۸۰۰ درجه سانتی گراد چگالی اندازه‌گیری شده به روش ارشمیدس کامپوزیت ZS10T از ۸۴٪ به ۹۹٪ 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 سانتی گراد 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 فرآیند موجب کاهش نیرومحرکه افزایش چگالی می‌شود، بنابراین می‌توان نتیجه گرفت دمای مناسب جهت زینتر، دسته دما T₃ با بیشینه دما ۱۸۰۰ درجه



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

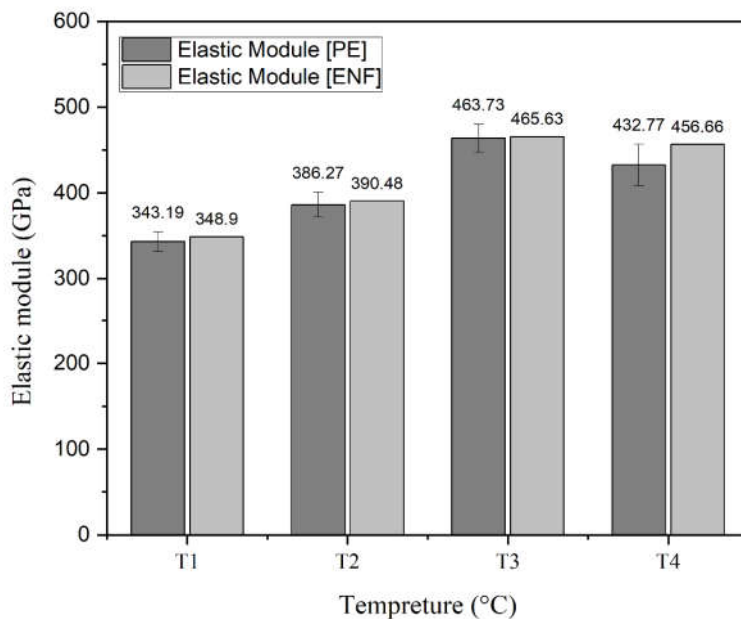
جدول ۴- تغییرات اندازه بلورک کامپوزیت ZS10T زیر شده در دسته دما T₁ تا T₄ به روش اصلاح شده دبای شرر

دما T₃ به دسته دما T₄، به نظر می‌رسد رشد افراطی اندازه دانه در کامپوزیت ZS10T موجب کاهش سختی شده است. شارما و همکارانش (۳۴) با زینتر نمونه ZrB₂-25%volSiC-10%volTiC به روش زینتر میکروویو^{۱۹} در بیشینه دمای زینتر ۱۸۰۰ درجه سانتی‌گراد به صورت تک‌مرحله‌ای و در ۴۰ دقیقه زمان ماند توانستند به چگالی نسبی ۹۸/۱۲٪ و سختی ۹۸ GPa دست یابند. همچنین سنگوپتا و همکارانش (۳۲) با زینتر نمونه ZrB₂-20SiC-10TiC به روش تک‌مرحله‌ای SPS در بیشینه دمای ۱۷۰۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ماند ۱۰ دقیقه توانستند به چگالی نسبی ۹۹/۱٪ دست یابند. سختی اندازه‌گیری شده به روش نانو ایندنتیشن برابر با ۲۲/۸۵ GPa بود. در این پژوهش با استفاده از پودر ZrB₂ با اندازه پودر بین ۱/۵-۳ میکرومتر موفق به کاهش بیشینه دما زینتر شدند.

۳-۵- مدول الاستیک

در شکل (۹) مقدار اندازه‌گیری شده مدول الاستیک کامپوزیت ZS10T به روش پالس اکو و روش محاسباتی نیلسون 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 کامپوزیت‌های زینتر شده در دسته دمای T₁ تا دسته دمای T₃ افزایش یافته است، اثر رشد دانه بر کاهش سختی چشم‌گیر نبوده و تصور می‌شود عمده انرژی حرارتی صرف افزایش چگالی شده است. اما با افزایش دما به دسته دما T₄ با بیشینه دمای ۱۹۰۰ درجه سانتی‌گراد، مشاهده شد نرخ رشد اندازه بلورک‌ها افزایش یافت؛ که دلیل آن به نظر می‌رسد افزایش سینتیک رشد دانه نسبت به تراکم باشد. لذا با توجه به عدم تغییر قابل ذکر چگالی نسبی با افزایش دما از دسته



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

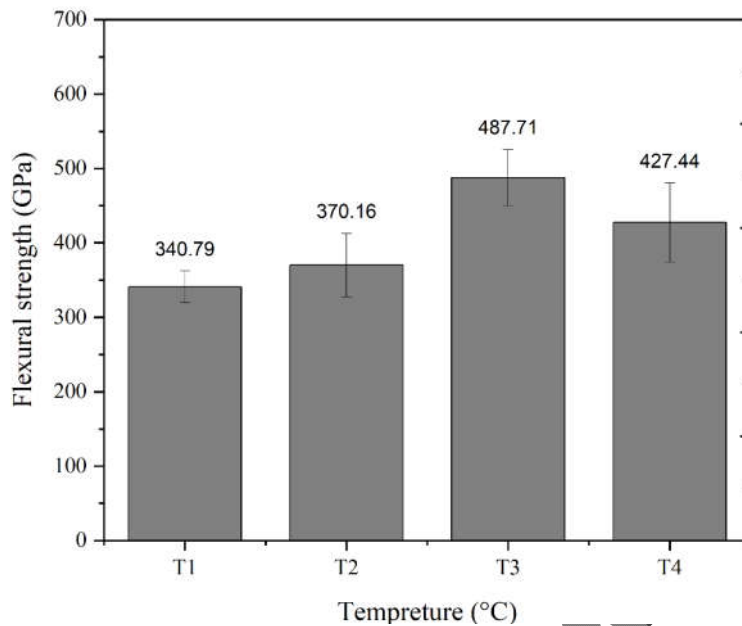
شده در دسته دماهای T_1 تا T_3 در هر دو روش اختلاف زیادی با یکدیگر ندارند اما مقدار مدول الاستیک اندازه‌گیری شده در کامپوزیت زیتتر شده در دمای T_4 حدود ۵٪ کم‌تر از مقدار محاسبه شده می‌باشد. دلیل آن می‌تواند حضور تنش‌های پسماند ناشی از عدم تطابق ضریب انبساط حرارتی فاز ثانویه SiC و محلول جامد $(\text{Ti,Zr})\text{C}$ با زمینه باشد. گالیزیا و همکارانش (۳۶) به بررسی اثر تنش‌های پسماند ناشی از اختلاف میزان انبساط حرارتی فاز ثانویه و زمینه در کامپوزیت پایه ZrB_2 پرداختند و دریافتند در ساختارهای کامپوزیتی در فرایند زیتتر، هنگام سرد شدن، به دلیل اختلاف ضریب انبساطی فاز ثانویه با زمینه در ساختار کامپوزیت تنش ایجاد می‌شود. در صورتی که ضریب انبساط حرارتی زمینه بیش‌تر از فاز ثانویه باشد ماهیت تنش باقی‌مانده در زمینه کششی و در فاز ثانویه فشاری می‌باشد در نتیجه حضور این تنش‌های موضعی موجب تغییر در زاویه اتصال اتمی و تغییر طول پیوند در نواحی اطراف مرز مشترک زمینه با فاز ثانویه می‌شود که نتیجه آن کاهش مقدار مدول الاستیک می‌باشد. به توجه به مدل تایا (رابطه ۶) (۳۴) که از آن برای اندازه‌گیری تنش پسماند در کامپوزیت‌ها استفاده می‌شود،

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 میکرو ترک‌ها بر میزان مدول الاستیک تأثیرگذار است.

بررسی نتایج حاصل از روش محاسباتی نیلسون نشان داد با افزایش بیشینه دما زیتتر، 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 (۳۵)، (رابطه ۵) 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 زیتتر



شکل ۱۰- نمودار تغییرات استحکام خمشی کامپوزیت ZrB₂-20 vol% SiC - 10 vol% TiC نسبت به تغییرات دمای زینتر.

استحکام خمشی کامپوزیت‌ها وابسته به ویژگی‌های ریزساختار مانند ترکیب، درصد فازهای ثانویه، اندازه دانه و عیوب ساختاری مانند حفرات و میکرو ترک است. از عوامل بسیار مؤثر در استحکام خمشی چگالی نسبی کامپوزیت است. از آنجایی که محل‌های خالی در ساختار کامپوزیت مقاومتی در برابر تنش‌ها ندارند؛ لذا حضور حفرات و میکرو ترک‌ها موجب کاهش استحکام خمشی می‌شود. همچنین بر اساس مدل ارائه‌شده توسط رایس (۳۶) (رابطه ۷) مشاهده شد با افزایش درصد تخلخل در ساختار کامپوزیت موجب کاهش استحکام خمشی می‌شود.

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-bp) \quad (7)$$

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 می‌باشد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت یکی از دلایل افزایش استحکام خمشی با افزایش دمای زینتر از ۱۶۰۰ به ۱۸۰۰ درجه سانتی‌گراد، افزایش چگالی نسبی کامپوزیت ZS10T از ۸۴٪ به ۹۹٪ بوده است. سنگوپتا و همکارانش (۳۲) توانستند با به‌کارگیری پودر ZrB₂ با اندازه میانگین ذرات ۲ میکرومتر و

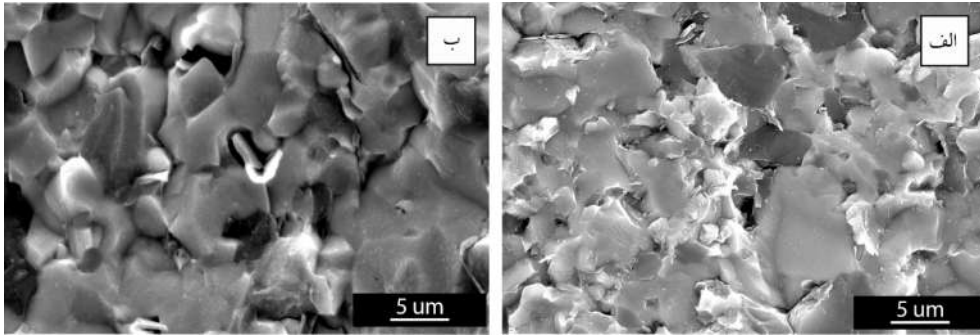
می‌توان بیشینه دمای زینتر را به‌عنوان عامل مؤثر در تنش پسماند ذکر کرد.

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

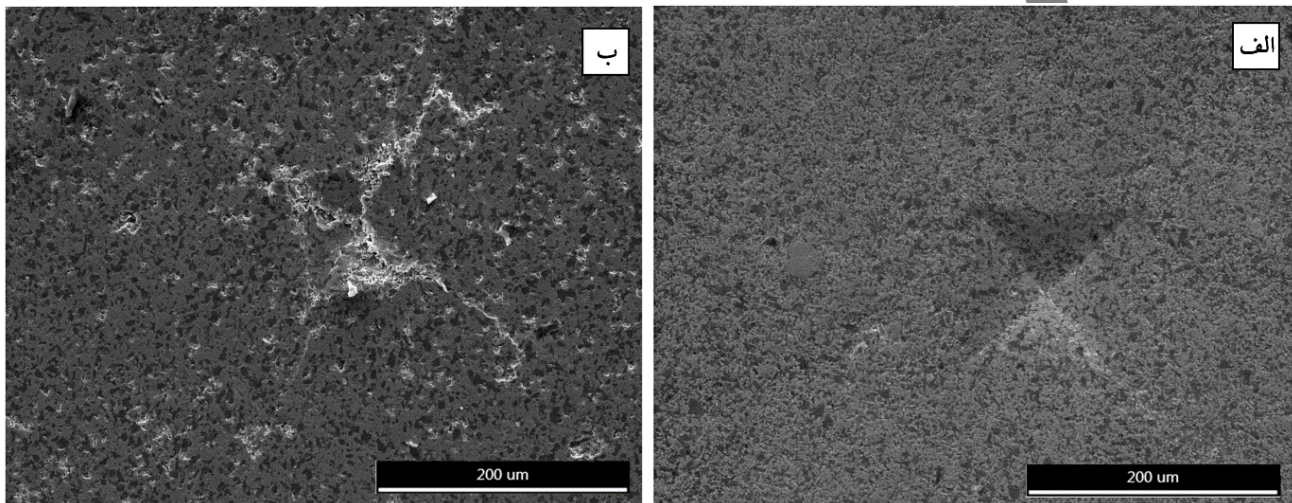
در رابطه (۶) α ، ν و E به ترتیب به ضریب انبساط حرارتی، نسبت پواسون و مدول الاستیک و همچنین اندیس m و r به فاز ثانویه (reinforcement) و زمینه (matrix) اشاره دارد. ΔT به اختلاف دما از بیشینه دما زینتر تا دما سرد شدن اشاره دارد. لذا با افزایش بیشینه دما تنش پسماند نیز افزایش می‌یابد.

۳-۶- استحکام خمشی

استحکام خمشی کامپوزیت ZS10T زینتر شده در دسته دما T₁ تا T₄ بررسی و در شکل (۱۰) نیز ارائه‌شده است. بررسی‌ها نشان داد با افزایش بیشینه دما از ۱۶۰۰ درجه سانتی‌گراد در دسته دمای T₁ به ۱۸۰۰ درجه سانتی‌گراد در دسته دما T₃ استحکام خمشی افزایش یافته است اما با افزایش بیشینه دما به ۱۹۰۰ درجه سانتی‌گراد در دسته دما T₄ حدود ۲٪ استحکام خمشی کاهش یافته است.



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



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

بزرگ‌تر می‌باشد.

با توجه به رابطه ۸ (هال - پیچ) که بیانگر تأثیر اندازه دانه بر استحکام خمشی است، می‌توان نتیجه گرفت دلیل کاهش استحکام خمشی در کامپوزیت ZS10T زیتتر شده در دسته دما T₄ رشد افراطی دانه‌ها به دلیل مهاجرت اتم‌ها در مرز دانه است.

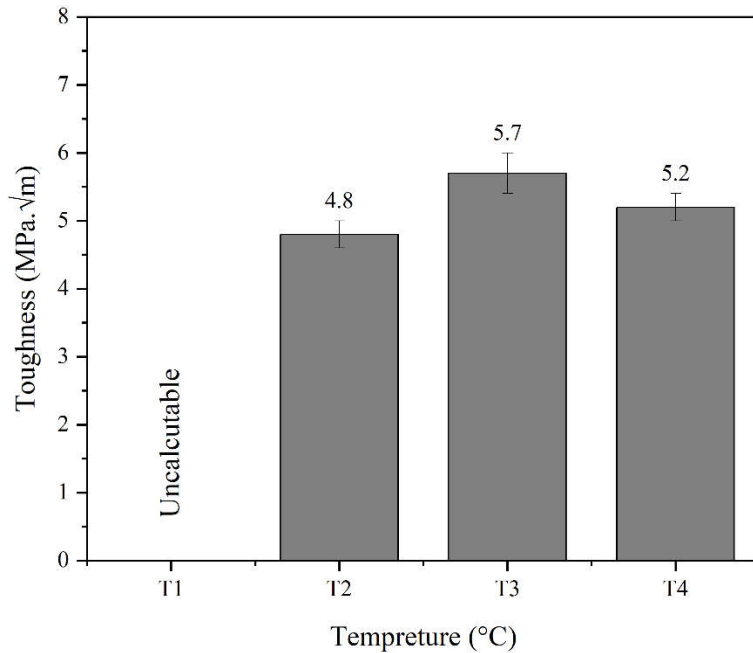
$$\sigma = \sigma_0 + kd^m \quad (۸)$$

در رابطه ۸، σ و d ، به ترتیب استحکام کامپوزیت، اندازه دانه و k و m ضرایب تجربی می‌باشند.

۳-۷- چقرمگی شکست

تصویر SEM در شکل (۱۲) حاصل از اثر ویکرز در کامپوزیت ZS10T زیتتر شده در دسته دمای T₁ و T₄ با بیشینه دما زیتتر

استفاده ۱۰٪ حجمی TiC به‌عنوان افزودنی، جهت تشکیل محلول جامد و ایجاد تنش فشاری در زمینه به روش SPS تک‌مرحله‌ای در بیشینه دما ۱۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰ دقیقه به استحکام خمشی ۵۷۷ GPa و چگالی نسبی بالا ۹۹٪ دست یابند. با توجه به مباحث فوق‌الذکر از دیگر عوامل تأثیرگذار در مقدار استحکام خمشی کامپوزیت‌های سرامیکی اندازه دانه است. بر اساس محاسبات انجام‌شده به روش اصلاح‌شده دبای شرر (جدول ۴) مشاهده شد، بلورک‌های کامپوزیت ZS10T زیتتر شده در دسته دما T₄ نسبت دسته دما T₃ رشد افراطی داشته است؛ همچنین با توجه به تصاویر FESEM (شکل ۱۱) از مقطع شکست، مشاهده شد متوسط اندازه دانه ZS10T زیتتر شده در دسته دمای T₄ نسبت به T₃



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

چقرمگی شکست در اثر افزایش دما می‌تواند به دلیل افزایش چگالی باشد.

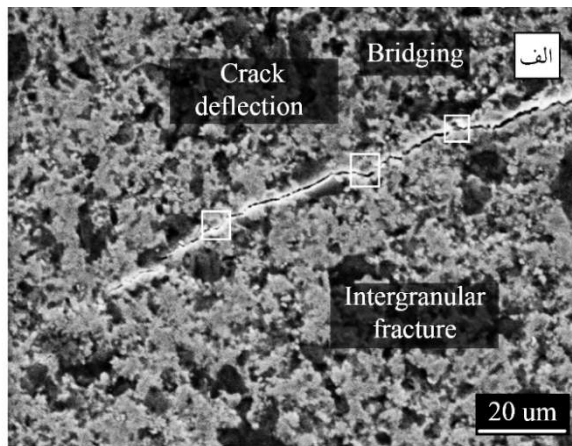
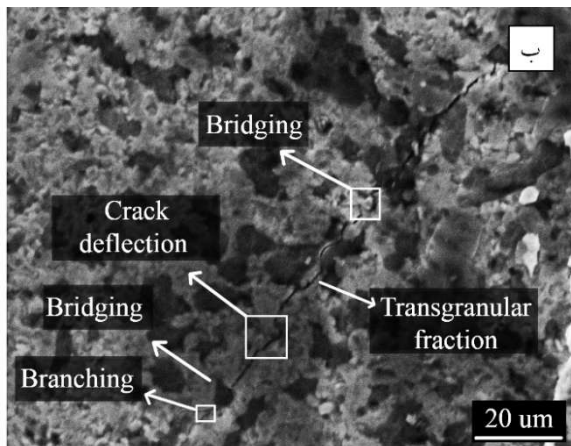
$$K_{IC} = 5.5 \exp(-3p) (\text{MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}) \quad (9)$$

در رابطه فوق p درصد تخلخل بوده، لذا با افزایش مقدار تخلخل چقرمگی شکست کاهش می‌یابد. روند تغییرات چقرمگی شکست نسبی، نسبت به تغییر تخلخل با نتایج به‌دست‌آمده توسط سنگوپتا و همکارانش (۳۶) و همچنین شارما و همکاران نیز مطابقت دارد (۳۵). بررسی بالک و همکارانش (۳۷) روی ZrB₂-SiC نشان داد افزایش درصد تخلخل موجب کاهش چقرمگی شکست کامپوزیت می‌شود، اما در مورد کامپوزیت‌هایی که از تخلخل کم‌تر از ۵٪ برخوردارند، اثر تخلخل بر چقرمگی شکست کم بوده و عوامل دیگری مانند اندازه دانه بر میزان چقرمگی تأثیرگذار است. بررسی دقیق‌تر نشان داد، کامپوزیت‌های با تخلخل بیش‌تر از ۱۱٪، چقرمگی بسیار پایینی دارند. علاوه بر این به‌منظور رسیدن به چقرمگی بیش‌تر در کامپوزیت‌هایی که تخلخل آن‌ها کم‌تر از ۴ الی ۵ درصد است، تنها افزایش چگالی در بهبود چقرمگی کافی نبوده و عوامل دیگری نیز در مقدار چقرمگی اثرگذارند.

به‌ترتیب ۱۶۰۰ تا ۱۹۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان داده‌شده است. مشاهده شد در کامپوزیت زیتتر شده در دسته دما T₁ هرگز ویکرز ترک قابل مشاهده‌ای در سطح ایجاد نکرده است.

حضور تخلخل زیاد در کامپوزیت ZS10T موجب جلوگیری از رشد ترک می‌شود، درواقع میکرو ترک‌ها از طریق برخورد با نواحی خالی، انرژی خود را ازدست‌داده و رشد ترک متوقف می‌شود. تغییرات چقرمگی شکست کامپوزیت ZS10T نسبت به تغییر دما در شکل (۱۳) ارائه شده است.

مشاهده می‌شود که با افزایش دما از دسته دمای T₂ با بیشینه دمای ۱۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به دسته دما T₃ با بیشینه دمای ۱۸۰۰ درجه سانتی‌گراد، چقرمگی شکست افزایش یافته و به مقدار ماکسیمم $5/7 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ می‌رسد و افزایش بیش‌تر دما به دسته دما T₄ با بیشینه دما ۱۹۰۰ درجه سانتی‌گراد موجب افت چقرمگی شکست می‌شود. در تعریف کلی می‌توان چقرمگی شکست را انرژی لازم برای رشد ترک در نظر گرفت. با توجه به رابطه ۹ که اثر تخلخل بر مقدار چقرمگی شکست را نشان می‌دهد (۶۶)، می‌توان دریافت حضور تخلخل در زمینه کامپوزیت موجب کاهش چقرمگی شکست می‌شود. لذا افزایش



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

زیتتر شده در دمای T4 افزایش قابل توجهی داشته، لذا دلیل کاهش چقرمگی در دمای T4 را می توان افزایش اندازه دانه در نظر گرفت.

بررسی تصاویر SEM (شکل ۱۵-الف) حاصل از مسیر رشد ترک در نمونه ZS10T زیتتر شده در دمای T3 نشان داد عمده مسیر حرکت ترک در راستای مرزدانه ها بوده و مکانیزم شکست مرزدانه ای غالب بوده است؛ اما در کامپوزیت زیتتر شده در دمای T4 (شکل ۱۴ ب) مشاهده شد مود ترک غالباً به صورت درون دانه ای شده است.

درواقع هرچه تعداد تغییر جهت مسیر ترک بیش تر باشد ترک انرژی بیش تری جهت رشد مصرف کرده است، بنابراین دلیل بالاتر بودن چقرمگی در کامپوزیت ZS10T تولید شده در دسته دمای T3 نسبت به T4 رشد ترک به صورت مرزدانه ای است.

۴- نتیجه گیری

۱- بالاترین مقدار چگالی نسبی کامپوزیت ZrB_2 - 20 vol% SiC - 10 vol% TiC در بیشینه دمای زیتتر ۱۸۰۰ درجه سانتی گراد حاصل می شود. همچنین چگالی نسبی کامپوزیت زیتتر شده در این دسته دما ۹۹/۳۴٪ و ساختار یکپارچه ای دارد. با مقایسه نتایج به دست آمده نسبت به پژوهش های قبلی به نظر می رسد استفاده از تکنیک SPS چندمرحله ای دمای لازم جهت

بر اساس نتایج به دست آمده در شکل (۱۳) مشاهده شد با افزایش دمای زیتتر در کامپوزیت ZS10T از T3 با بیشینه دمای ۱۸۰۰ درجه سانتی گراد به T4 با بیشینه دمای ۱۹۰۰ درجه سانتی گراد، مقدار چقرمگی حدود ۸٪ کاهش یافت. علی رغم کاهش ناچیز چگالی نسبی به دلیل افزایش بیشینه دمای زیتتر، چقرمگی بیش از انتظار کاهش یافته است و بر اساس تحقیقات انجام شده (۳۰)، چقرمگی کامپوزیت های دارای چگالی نسبی بالا ۹۵٪ وابستگی زیادی به درصد تخلخل ندارد؛ لذا به نظر می رسد، رشد افراطی دانه حین فرایند زیتتر در دمای T4 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 زیر محاسبه می شود:

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

در رابطه فوق E مدول الاستیک، γ_s انرژی سطحی و c طول میکرو ترک می باشد. از آنجایی که کوچک تر شدن اندازه دانه موجب کوچک تر شدن میکرو ترک ها می شود (۳۸)، نتیجه آن افزایش تنش بحرانی و در نتیجه افزایش چقرمگی است (۳۰) با توجه به بررسی اندازه دانه (جدول ۴) به روش اصلاح شده دبای شرر، مشاهده شد اندازه بلورک در کامپوزیت ZS10T

چقرمگی، استحکام خمشی و...) نمونه کامپوزیت ZrB₂-20 TiC – 10 vol% SiC که در دمای ۱۸۰۰ سانتی‌گراد زینتر شده است بهترین خواص را پس از بررسی نتایج آزمون‌های مختلف داشته است.

تشکر و سپاسگزاری

تضاد منافع

1. Ultra high temperature ceramics
2. Hot Press
3. Spark Plasma sintering
4. Multi stage spark plasma sintering
5. Pyrometer
6. X-ray diffraction
7. Pulse echo
8. Wire cut
9. Hexagonal Closest Packed

رسیدن به تراکم بالا ۹۹٪ را کاهش می‌دهد.
۲- افزایش بیشینه دمای زینتر به ۱۹۰۰ درجه سانتی‌گراد در کامپوزیت ZrB₂-20 vol% SiC – 10 vol% TiC موجب رشد افراطی دانه و کاهش جزئی چگالی نسبی به مقدار ۱٪ می‌شود.
۳- بررسی روند زینتر کامپوزیت ZrB₂-20 vol% SiC – 10 vol% TiC نشان می‌دهد شروع فرایند زینتر 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،

واژه‌نامه

10. Face Centred Cubic
11. Secondary electron microscope
12. Back scatter electron
13. Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
14. Secondary Electron (SE)
15. Field emission scanning electron microscopy
16. Necking
17. Microwave Sintering
18. Hall-Petch

مراجع

1. Asl MS, Nayebi B, Ahmadi Z, Zamharir MJ, Shokouhimehr M. Effects of carbon additives on the properties of ZrB₂-based composites: A review. *Ceram Int*. 2018;44(7):7334–48.
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.
3. Asl MS, Kakroudi MG, Noori S. Hardness and toughness of hot pressed ZrB₂-SiC composites consolidated under relatively low pressure. *J Alloys Compd* [Internet]. 2015;619:481–7. Available from: <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.
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.
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* [Internet]. 2017;43(11):8411–7. Available from: <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* [Internet]. 2012;552:125–33. Available from: <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.
9. Fahrenholtz WG, Hilmas GE, Talmy IG, Zaykoski JA. Refractory diborides of zirconium and hafnium. *J Am Ceram Soc*. 2007;90(5):1347–64.
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.

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* [Internet]. 2017;129:138–48. Available from: <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.
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* [Internet]. 2019;45(13):16707–12. Available from: <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* [Internet]. 2019;805:725–32. Available from: <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* [Internet]. 2019;797:92–100. Available from: <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.
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.
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.
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* [Internet]. 2017;129:159–69. Available from: <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.
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.
24. Wei C, Liu X, Niu J, Feng L, Yue H. High temperature mechanical properties of laminated ZrB₂-SiC based ceramics. *Ceram Int* [Internet]. 2016;42(16):18148–53. Available from: <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* [Internet]. 2015;638:261–6. Available from: <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* [Internet]. 2017;111:269–82. Available from: <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.
28. Shahedi Asl M, Ghassemi Kakroudi M. Characterization of hot-pressed graphene reinforced ZrB₂-SiC composite. *Mater Sci Eng A* [Internet]. 2015;625:385–92. Available from: <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* [Internet]. 2019;45(8):10550–7. Available from: <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* [Internet]. 2016;19:949–54. Available from: <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* [Internet]. 2021;850:156668. Available from: <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* [Internet]. 2020;46(14):23155–64. Available from: <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* [Internet]. 2021;47(18):26455–64. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.06.058>

35. Istgaldi H, Shahedi Asl M, Shahi P, Nayeji B, Ahmadi Z. Solid solution formation during spark plasma sintering of ZrB₂-TiC-graphite composites. Ceram Int [Internet]. 2020;46(3):2923-30. Available from: <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 [Internet]. 2018;160:803-9. Available from: <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 [Internet]. 2017;43(2):2209-20. Available from: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.11.005>
38. Perez N. Fracture Mechanics [Internet]. Cham: Springer International Publishing; 2017. Available from: <https://link.springer.com/10.1007/978-3-319-24999-5>

نسخه
پیش
از انتشار