

## تأثیر زمان آسیاکاری بر ریزساختار و خواص مکانیکی $\text{HfB}_2\text{-ZrB}_2\text{-TiB}_2$ تفجوشی شده به روش پلاسمای جرقه‌ای

اردلان مصدر و زهره بلک\*

گروه مهندسی مواد، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

(تاریخ دریافت: ۱۴۰۳/۷/۱؛ تاریخ پذیرش: ۱۴۰۳/۸/۲۰)

<https://doi.org/10.47176/jame.43.4.1085>

چکیده: هدف از انجام پژوهش حاضر بررسی تأثیر زمان آسیاکاری بر خواص سرامیک  $\text{HfB}_2\text{-ZrB}_2\text{-TiB}_2$  می‌باشد. برای این منظور پودرهای  $\text{HfB}_2$ ،  $\text{ZrB}_2$  و  $\text{TiB}_2$  با نسبت‌های حجمی برابر برای زمان‌های ۱۵، ۳۰ و ۴۵ ساعت آسیاکاری شدند و با استفاده از روش جرقه پلاسمای در دمای ۲۰۰۰ درجه سانتی‌گراد تفجوشی شدند. شناسایی فاز با استفاده از دستگاه تفرق اشعه ایکس انجام شد. بررسی‌های ریزساختاری با استفاده میکروسکوپ الکترونی روبشی انجام شد. سختی و چقرمگی شکست نمونه‌ها به ترتیب با استفاده از روش سختی سنجی و یکرز و اندازه‌گیری طول ترک ارزیابی شد. نتایج آنالیز تفرق اشعه ایکس پودرهای آسیا شده نشان داد که با افزایش زمان آسیاکاری از ۱۵ تا ۴۵ ساعت اندازه بلورک‌ها کاهش یافت و از ۱۰۶/۹ نانومتر به ۵۹/۲ نانومتر رسید. در اثر تفجوشی از تعداد و شدت پیک‌ها به میزان قابل توجهی کاسته شد که نشان‌دهنده کاهش ناخالصی‌های اکسیدی و تشکیل محلول جامد است. افزایش زمان آسیاکاری سبب تشکیل بیشتر محلول جامد می‌شود. حداکثر مقادیر چگالی نسبی، سختی و چقرمگی شکست در نمونه آسیاکاری شده به مدت ۴۵ ساعت به ترتیب با مقادیر ۹۹/۸ درصد، ۲۷/۳ گیگاپاسکال،  $5.5 \text{ MPa.m}^{0.5}$  به دست آمد.

واژه‌های کلیدی: زمان آسیاکاری،  $\text{ZrB}_2$ ،  $\text{TiB}_2$ ،  $\text{HfB}_2$ ، تفجوشی به روش پلاسمای جرقه‌ای، ریزساختار، خواص مکانیکی.

\* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: zbalak1983@gmail.com

## Effect of Milling Time on the Microstructure and Mechanical Properties of HfB<sub>2</sub>-ZrB<sub>2</sub>-TiB<sub>2</sub> Sintered via SPS

A. Masdar and Z. Balak\*

Department of Materials Science and Engineering, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran

### ABSTRACT

The aim of this research was to investigate the effect of milling time on the properties of HfB<sub>2</sub>-ZrB<sub>2</sub>-TiB<sub>2</sub> ceramic. For this purpose, HfB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub>, and TiB<sub>2</sub> powders with equal volume ratios were ground for 15, 30, and 45 hours and sintered using spark plasma sintering method at 2000 °C. X-ray diffraction was employed for phase identification. Microstructural studies were performed using a scanning electron microscope. The hardness and fracture toughness of the samples were evaluated using the Vickers hardness test and crack length measurement, respectively. The X-ray diffraction results of the ground powders showed that the size of the crystallites decreased from 106.9 nm to 59.2 nm with increasing the grinding time from 15 to 45 hours. As a result of sintering process, the number and intensity of the peaks decreased significantly indicating the reduction of oxide impurities and the formation of a solid solution. Increasing the milling time led to the formation of further solid solution. The maximum values of relative density, hardness, and fracture toughness in the sample milled for 45 hours were obtained to be 99.8%, 27.3 GPa, and 5.5 MPa.m<sup>0.5</sup>, respectively.

**Keywords:** Ball milling time, ZrB<sub>2</sub>, TiB<sub>2</sub>, HfB<sub>2</sub>, Spark plasma sintering, Microstructure, Mechanical properties.

### ۱- مقدمه

را به روش (M = Nb, Mo, Cr ;Hf<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.2</sub>Ta<sub>0.2</sub>M<sub>0.2</sub>B<sub>2</sub>) برای این کار ابتدا با آسیاب گلوله‌ای پر انرژی<sup>۱</sup> مواد اولیه را ترکیب کردند، سپس با تفجوشی پلاسما جرقه‌ای<sup>۲</sup> در دمای ۲۰۰۰ درجه سانتی‌گراد پودرها را تفجوشی کردند. محصولات تفجوشی شده هم سختی بالاتر (۲۲/۵ - ۲۱ گیگا پاسکال) و هم مقاومت به اکسیداسیون بهتری در مقایسه با سرامیک‌های دوتایی بورید نشان دادند. با این حال، چگالی نسبی ۹۲/۴ درصد گزارش شد. می‌توان پیش‌بینی کرد که اگر چگالی کامل حاصل شود، خواص مکانیکی بیشتر بهبود می‌یابد. گزارش شده است که (Hf<sub>0.2</sub>Zr<sub>0.2</sub>Ta<sub>0.2</sub>M<sub>0.2</sub>)B<sub>2</sub> (که در آن M = Nb, Mo, Cr) با ساختار هگزاگونال لایه‌ای متبلور می‌شود و در آن اتم‌های بور پیوند کووالانسی و اتم فلز ترکیبی از پیوند یونی و کووالانسی دارند (۶). نیروی قوی بین پیوندهای شیمیایی نقش مهمی در پایداری ساختار بلوری بوریدهای فوق‌دما بالا با آنتروپی متوسط دارد. در مقالات منتشر شده، پودرهای بوریدی با آنتروپی متوسط عمده‌تاً با آلیاژسازی مکانیکی و به کمک آسیاب گلوله‌ای پر انرژی برای ریز کردن

امروزه دی‌بوریدهای فلزات واسطه‌ی گروه‌های IVB و VB مانند HfB<sub>2</sub>, TaB<sub>2</sub> و ZrB<sub>2</sub> که به‌عنوان سرامیک‌های فوق‌دما بالا شناخته می‌شوند، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. سطح کافی مقاومت در برابر اکسیداسیون در دمای بالا کامپوزیت‌های سرامیکی پایه دی‌بورید را به گزینه‌ای مناسب برای ساخت اجزای وسایل نقلیه هوافضای مافوق صوت و سیستم‌های حفاظت حرارتی تبدیل کرده است. با این حال به دلیل پایین بودن ضریب نفوذ در خود دی‌بوریدها، دمای لازم برای چگالش کامل این سرامیک‌ها بالا است (۴-۱).

اخیراً، دی‌بوریدهای پیچیده‌تر، سه و چهار به‌عنوان سرامیک‌های آنتروپی متوسط (تعداد فلزات اصلی چهار یا کمتر از چهار) و پنج جزئی به‌عنوان سرامیک‌های آنتروپی بالا (تعداد فلزات اصلی بیشتر از پنج) گزارش شده است. مطالعات نشان داده است که بوریدها یا کاربیدهای فوق‌دما بالا با آنتروپی متوسط می‌توانند به میزان قابل‌توجهی خواص فیزیکی و مکانیکی را بهبود بخشند (۵).

گیلد و همکاران (۵)، سرامیک بوریدی با آنتروپی متوسط

منجر به از دست دادن عناصر فرار B-O شد. نتایج حاصل از هر دو گزارش نشان می‌دهد که بهینه‌سازی ترکیبات اولیه (به‌عنوان مثال، B یا B<sub>4</sub>C اضافی)، اختلاط همگن و شرایط سنتز (به‌عنوان مثال، دما و اتمسفر محیط سنتز) برای دستیابی به واکنش کامل مورد نیاز است.

با توجه به ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی ترکیب‌های دی‌بورایدی HfB<sub>2</sub>، TiB<sub>2</sub> و ZrB<sub>2</sub>، این سه ترکیب برای ساخت سرامیک آنتروپی متوسط در این تحقیق انتخاب شدند. بررسی میزان آنتروپی اختلاط این سیستم (۱/۰۶R)، نشان می‌دهد که شرط لازم برای تشکیل یک سرامیک آنتروپی متوسط را دارا می‌باشد (۱). همچنین ساختار بلوری یکسان و نزدیک بودن پارامتر شبکه این ترکیب‌ها (به‌ویژه در مورد HfB<sub>2</sub> و ZrB<sub>2</sub>) امکان تشکیل محلول جامد را براساس قوانین هیوم-روتری تأیید می‌کند.

زمان آسیاکاری از جمله پارامترهای مهم و اثرگذار در تشکیل محلول جامد می‌باشد که در ترکیبات کاربردی سرامیک‌های فوق دما بالا مورد بررسی قرار گرفته است. با توجه به اینکه اثر این پارامتر در ترکیبات بورایدی HfB<sub>2</sub>-ZrB<sub>2</sub>-TiB<sub>2</sub> تاکنون بررسی نشده است؛ از این‌رو هدف این پژوهش، بررسی تأثیر زمان آسیاکاری (۱۵، ۳۰ و ۴۵ ساعت) بر ساخت کامپوزیت آنتروپی متوسط HfB<sub>2</sub>-ZrB<sub>2</sub>-TiB<sub>2</sub> است. ریزساختار، سختی و چقرمگی شکست نمونه‌های تفجوشی شده در دمای ۲۰۰۰ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۲- مواد و روش تحقیق

مواد اولیه مورد استفاده در پژوهش حاضر پودرهای تجاری ZrB<sub>2</sub>، TiB<sub>2</sub> و HfB<sub>2</sub> می‌باشند. مشخصات مواد اولیه مورد استفاده در پژوهش حاضر در جدول (۱) آورده شده است. برای ساخت نمونه‌ها با نسبت حجمی برابر HfB<sub>2</sub>، ZrB<sub>2</sub> و TiB<sub>2</sub>، ابتدا براساس محاسبات انجام شده، مقدار لازم هر پودر با ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۰۰۰۱ گرم توزین شد.

اندازه ذرات و با هدف کاهش دمای چگالش کامل ساخته شده‌اند. یافته‌های محققان نشان داده است که زمان آسیاکاری تأثیر قابل توجهی بر دستیابی به سرامیک آنتروپی متوسط می‌گذارد، به این معنی که در زمان‌های کم آسیاکاری سرامیک آنتروپی متوسط تشکیل نمی‌گردد و زیاد بودن بیش از حد زمان آسیاکاری ممکن است سبب درشت شدن یا کلوخه شدن ذرات و یا حتی تشکیل سرامیک آنتروپی بالا شود (۷).

سرامیک دی‌بورایدی آنتروپی متوسط (W<sub>1/3</sub>Re<sub>1/3</sub>Ru<sub>1/3</sub>)B<sub>2</sub> با استفاده از روش جرقه پلازما از پودرهای عنصری در دمای ۱۶۰۰ درجه سانتی‌گراد سنتز شد. با وجود اینکه WB<sub>2</sub>، ReB<sub>2</sub> و RuB<sub>2</sub> دارای ساختارهای بلوری متفاوتی هستند ولی محلول جامد تک‌فاز ReB<sub>2</sub> با ساختار بلوری هگزاگونال با چگالی نسبی ۹۴/۲ درصد با متوسط اندازه دانه ۶/۸ ± ۲/۲ μm سنتز شد. سختی حاصله ۳۰/۷ گیگاپاسکال به‌دست آمده که از سیستم‌هایی دوتایی آن‌ها بالاتر است (۸).

ژانگ و همکاران (۲)، (Cr,Hf,Ta,Ti,Zr)B<sub>2</sub> و (Hf,Mo,Nb,Ti,Zr)B<sub>2</sub> را در ۱۶۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت تحت خلأ به روش BTR سنتز کردند. میانگین اندازه ذرات پودرها کمتر از ۵۰۰ نانومتر بود، اما در پودرها ۷/۷ درصد وزنی ناخالصی‌های اکسیدی به دلیل واکنش ناقص و از حذف B در حین حرارت‌دهی مشاهده شد. به‌طور مشابه، (Cr,Hf,Ta,Ti,Zr)B<sub>2</sub> با اندازه متوسط حدود ۳۰۰ نانومتر، توسط BTR در ۱۷۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت در محیط آرگون سنتز شد. با این‌حال، اکسیدهای فلزی واکنش نداده باقی ماندند و یک لایه B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> روی ذرات HEB شناسایی شد. پودرهای تک فاز (Hf,Nb,Ta,Ti,Zr)B<sub>2</sub> با سطح ویژه ۱/۶ m<sup>2</sup>/g در دمای ۱۸۵۰ درجه سانتی‌گراد تحت خلأ (۱۰-۱۰۰ Pa) توسط BCTR اکسیدهای TM با C و B اضافی، سنتز شدند. ترکیب HEBM و خلأ ناچیز، سبب انجام شدن واکنش به‌طور کامل گردید، اما از طرف دیگر

جدول ۱- مشخصات مواد اولیه مورد استفاده در پژوهش حاضر

HfB <sub>2</sub>	TiB <sub>2</sub>	ZrB <sub>2</sub>	مواد اولیه
۱-۴	۲-۴	۳-۵	میانگین اندازه ذرات (μm)
۹۹/۳	۹۹/۵	۹۹	خلوص (%)

ریزساختاری با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی<sup>۴</sup> انجام شد. چگالی نسبی به روش ارشمیدس اندازه‌گیری شد. برای ارزیابی سختی و چقرمگی شکست نمونه‌ها از روش‌های ماکروویکرز و اندازه‌گیری طول ترک استفاده شد. جزییات نحوه ارزیابی در پژوهش‌های قبلی (۹-۱۱) ارائه شده است.

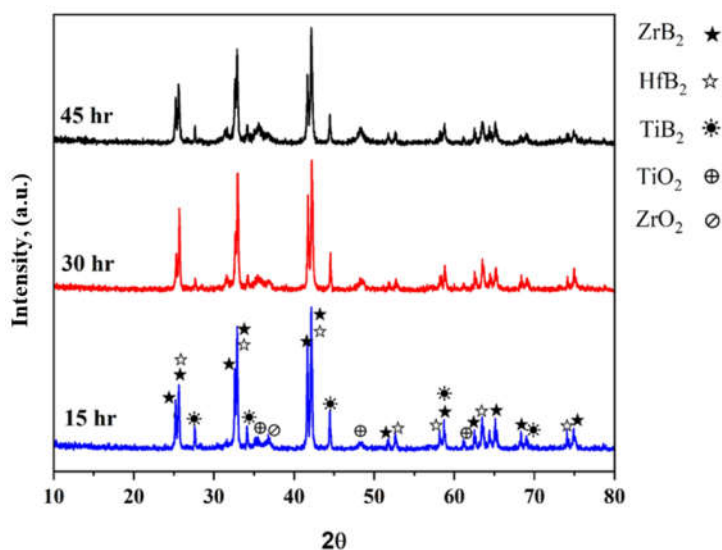
### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- تأثیر زمان آسیاکاری بر فازهای تشکیل شده

زمان آسیاکاری مهم‌ترین پارامتر می‌باشد. زمان باید به گونه‌ای انتخاب شود که حالتی پایدار بین شکست ذرات پودر و جوش سرد به وجود آید. زمان مطلوب با توجه به عواملی همچون نوع آسیاکاری، شدت آسیاکاری، نسبت گلوله به پودر و دمای آسیاکاری تغییر می‌کند. این زمان (زمان مطلوب) با توجه به ترکیبی از پارامترهای گفته شده و همچنین ویژگی‌های سیستم پودری تعیین می‌شود. اما باید در نظر داشت که اگر زمان آسیاکاری از حد لازم فراتر رود موجب افزایش سطح آلودگی و تشکیل برخی فازهای ناخواسته می‌گردد. بنابراین تعیین زمان مناسب برای آسیاکاری از اهمیت بالایی برخوردار است (۱۲).

به منظور بررسی تأثیر زمان آسیاکاری بر مخلوط پودرهای HfB<sub>2</sub>-ZrB<sub>2</sub>-TiB<sub>2</sub>، از XRD استفاده شد. شکل (۱) الگوهای XRD کامپوزیت‌های آسیا شده در مدت زمان‌های ۱۵، ۳۰ و ۴۵ ساعت در محدوده زوایای پراش ۸۰-۱۰ درجه را نشان می‌دهد. فازبندی الگوها نشان داد که کامپوزیت‌های آسیا شده از پنج فاز مختلف تشکیل شده‌اند که عبارتند از دی‌بورید هافنیوم (HfB<sub>2</sub>)، دی‌بورید زیرکونیوم (ZrB<sub>2</sub>)، دی‌بورید تیتانیوم (TiB<sub>2</sub>)، اکسید زیرکونیوم (ZrO<sub>2</sub>)، اکسید تیتانیوم

به منظور بررسی تأثیر زمان آسیاکاری بر خواص کامپوزیت‌های آنتروپی متوسط، پودرهای توزین شده درون محفظه دستگاه آسیای پر انرژی (مدل Retsch model PM 400) با جنس محفظه و گلوله‌ها کاربرد تنگستن (WC) شارژ شدند. نسبت گلوله به پودر، ۵ به ۱ انتخاب شد. همچنین به منظور جلوگیری از انجام واکنش‌های احتمالی، ۵۰ میلی‌لیتر اتانول به محفظه اضافه شد. آسیاکاری در مدت زمان‌های ۱۵، ۳۰ و ۴۵ ساعت با سرعت ۳۵۰ rpm انجام شد. پس از اتمام فرایند آسیاکاری، پودرها به مدت یک ساعت بر روی هیت‌ر قرار داده شدند تا اتانول باقی‌مانده از پودرها جدا گردد. به منظور تف‌جوشی پودرهای آسیا شده و ساخت نمونه‌های بالک، از دستگاه تف‌جوشی پلاسما جرقه‌ای (SPS) مدل SPS-20T-10 استفاده شد. پودرهای آسیا شده درون قالب گرافیتی استوانه‌ای شکل به قطر داخلی ۱۵mm و ارتفاع ۴۰mm قرار داده شدند. همچنین از دو عدد سنبه گرافیتی به قطر ۱۵mm و ارتفاع ۴۰mm برای فشردن پودر درون قالب استفاده شد. فرآیند تف‌جوشی در دمای ۲۰۰۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۵ min و فشار ۳۰ MPa انجام شد. پس از پایان فرآیند SPS، برای حذف لایه گرافیتی باقی‌مانده روی نمونه‌ها، عملیات سنباده‌زنی و پولیش‌کاری به منظور رسیدن به سطحی صاف، صیقلی و تمیز انجام شد. در ادامه به منظور برشکاری نمونه‌ها و تهیه قطعات مورد نیاز برای انجام آزمون‌های مختلف، با استفاده از دستگاه وایرکات با سیمی که دارای ضخامت ۰/۱ میلی‌متر بود، برش قرص‌ها انجام شد. از دستگاه تفرق اشعه ایکس<sup>۳</sup> مدل فیلیپس ساخت کشور هلند در محدوده زاویه ۱۰ تا ۹۰ درجه، مجهز به نرم‌افزار فازبندی برای شناسایی فاز، استفاده شد. همچنین بررسی‌های



شکل ۱- الگوهای XRD مخلوط پودرهای  $\text{HfB}_2\text{-ZrB}_2\text{-TiB}_2$  آسیاکاری شده در زمان‌های ۱۵، ۳۰ و ۴۵ ساعت.

به همراه مقادیر قبل از آسیاکاری آن‌ها را نشان می‌دهد. با مقایسه پارامتر شبکه پودرها پس از ۱۵ ساعت آسیاکاری با پارامتر شبکه آن‌ها قبل از اعمال فرآیند آسیاکاری مشاهده می‌شود که پارامتر شبکه پودرهای دی‌بوراید هافنیوم و زیرکونیوم به میزان اندکی کاهش یافته و در مقابل پارامتر شبکه دی‌بوراید تیتانیوم به مقدار اندکی افزایش یافته است.

در شکل (۲) پارامتر شبکه سه فاز  $\text{HfB}_2$ ،  $\text{ZrB}_2$  و  $\text{TiB}_2$  پس از ۱۵، ۳۰ و ۴۵ ساعت آسیاکاری نشان داده شده است. همان‌طور که مشخص است با افزایش زمان آسیاکاری، روند تغییرات به‌طور پیوسته برای فازهای  $\text{HfB}_2$  و  $\text{ZrB}_2$  به‌صورت افزایشی و برای  $\text{TiB}_2$  کاهش می‌باشد. این موضوع را می‌توان به تشکیل مقدار بسیار کم محلول جامد طی فرآیند آسیاکاری نسبت داد. به عبارت دیگر به نظر می‌رسد که طی فرآیند آسیاکاری عنصر تیتانیوم با شعاع اتمی کوچک‌تر نسبت به هافنیوم و زیرکونیوم در شبکه بلوری  $\text{HfB}_2$  و  $\text{ZrB}_2$  نفوذ نموده و سبب انقباض شبکه بلوری آن‌ها و در نتیجه کوچک‌تر شدن پارامتر شبکه آن‌ها شده است. در طرف مقابل، نفوذ زیرکونیوم و هافنیوم، با شعاع اتمی بزرگ‌تر نسبت به تیتانیوم، در شبکه بلوری  $\text{TiB}_2$  سبب انبساط شبکه بلوری آن و در نتیجه افزایش پارامتر شبکه شده است.

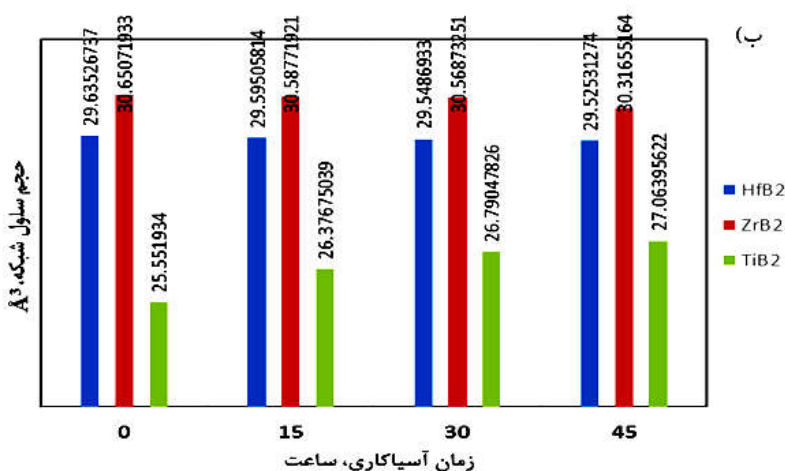
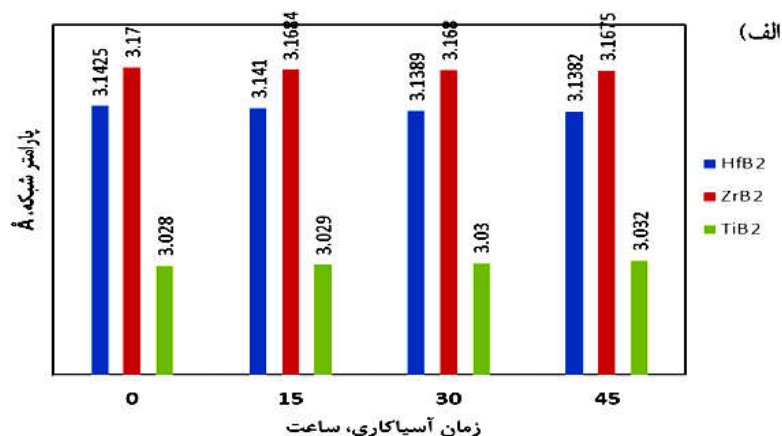
( $\text{TiO}_2$ )، به ترتیب با شماره کارت‌های استاندارد -pdf:00-038، pdf:01-001-، pdf:01-075-0967، pdf:01-075-0964، 1398، 0750 و pdf:01-075-1537 می‌باشند.

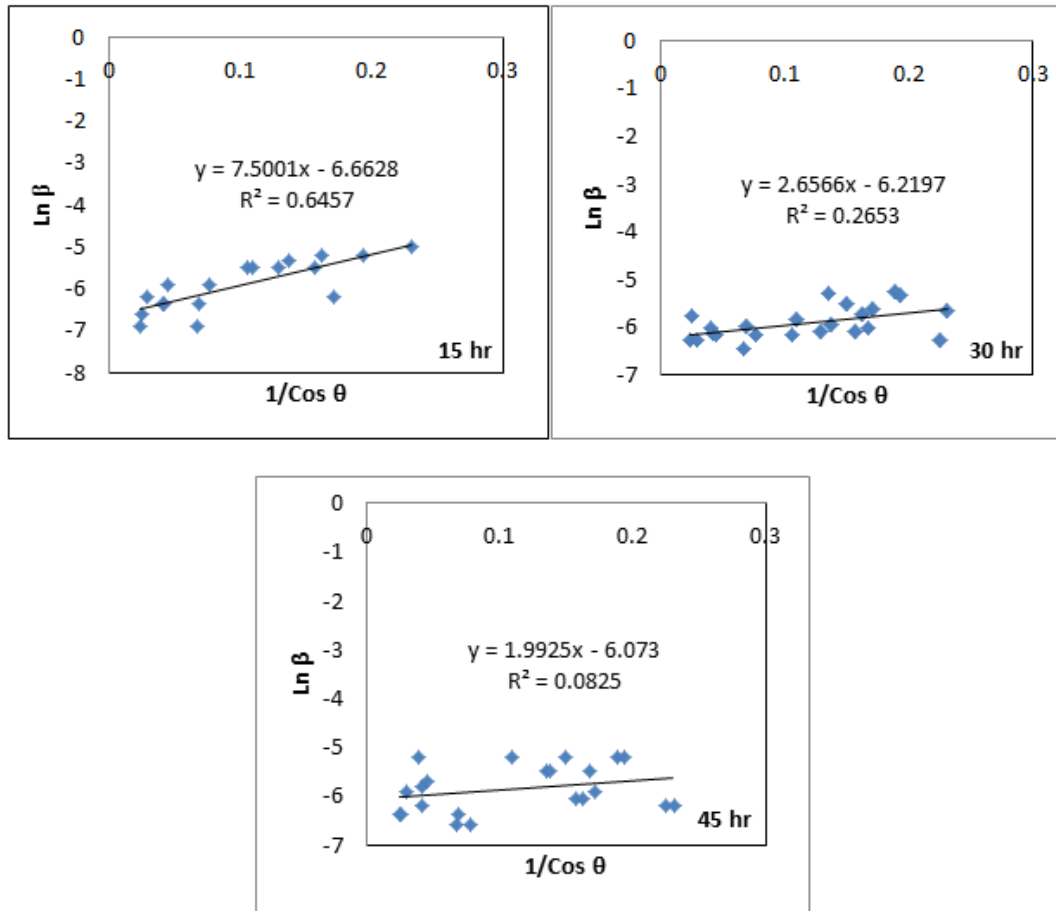
با مشاهده الگوها (شکل ۱) مشخص می‌شود که پس از آسیاکاری در زمان‌های مختلف هیچ نوع ترکیب بین‌فلزی یا فازهای جدیدی تشکیل نشده است. در واقع، در زمان انجام فرایند آسیاکاری افزایش دما به اندازه‌ای نبوده است که باعث انجام واکنش بین پودرهای اولیه گردد. بنابراین ترکیبات ناخواسته بین‌فلزی تشکیل نشده است. البته مقدار اندکی ناخالصی‌های اکسیدی  $\text{TiO}_2$  و  $\text{ZrO}_2$  ایجاد شده است که ناشی از تمایل بالای ترکیبات بورایدی به جذب اکسیژن و اکسیداسیون می‌باشد. با افزایش زمان آسیاکاری میزان ناخالصی اکسیدی وارد شده به پودرها با توجه به الگوی‌های XRD بیشتر شده است.

با تحلیل الگوی XRD می‌توان شاخصه‌های ساختاری فازهای موجود در پودرها را که شامل ساختار بلوری، پارامتر شبکه، حجم سلول واحد و چگالی تئوری است را به‌دست آورد. جدول (۲) پارامترهای شبکه پودرهای اولیه دی‌بوراید زیرکونیوم، تیتانیوم و هافنیوم را پس از ۱۵ ساعت آسیاکاری که با استفاده از نرم‌افزارهای Xpert و MAUD به‌دست آمد،

جدول ۲- مشخصه‌های ساختاری پودرها قبل و بعد از ۱۵ ساعت آسیاکاری

فاز	ساختار بلوری	پارامتر شبکه (Å)	حجم سلول واحد (Å <sup>3</sup> )	چگالی تئوری (g/cm <sup>3</sup> )
HfB <sub>2</sub>	هگزاگونال	a=۳/۱۴۱ c=۳/۴۷۴۶	۲۹/۵۹	۱۱/۲۴
ZrB <sub>2</sub>	هگزاگونال	a=۳/۱۶۸۴ c=۳/۵۲۹۳	۳۰/۵۸	۶/۰۷
TiB <sub>2</sub>	هگزاگونال	a=۳/۰۲۹ c=۳/۳۳	۲۶/۳۷	۴/۵۱
HfB <sub>2</sub>	هگزاگونال	a=۳/۱۴۲۵ c=۳/۴۷۶۰	۲۹/۷۳	۱۱/۲۴
ZrB <sub>2</sub>	هگزاگونال	a=۳/۱۷ c=۳/۵۳۳۰	۳۰/۷۵	۶/۰۷
TiB <sub>2</sub>	هگزاگونال	a=۳/۰۲۸ c=۳/۲۲۸	۲۵/۶۳	۴/۵۱

شکل ۲- تغییرات (الف) پارامتر شبکه و (ب) حجم سلول واحد فازهای HfB<sub>2</sub>، ZrB<sub>2</sub> و TiB<sub>2</sub> پس از ۱۵، ۳۰ و ۴۵ ساعت آسیاکاری.



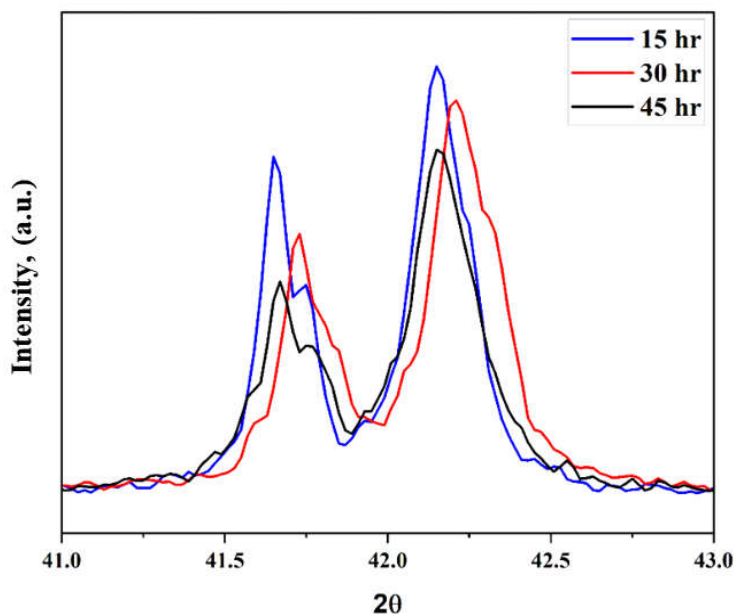
۴۵	۳۰	۱۵	زمان آسیاکاری، ساعت
۵۹/۲	۶۸/۸	۱۰۶/۹	اندازه بلورک، نانومتر

شکل ۳- تغییرات اندازه بلورک برحسب زمان آسیاکاری به روش شرر- منشی.

اندکی پهن تر شده اند و شدت آن‌ها نیز کاسته شده است. با مشاهده پهن تر شدن پیک‌ها می‌توان دریافت که در اثر آسیاکاری اندازه ذرات ریزتر شده است که با نتایج حاصل از اندازه‌گیری بلورک‌ها سازگاری دارد.

نتایج به دست آمده با نتایج گزارش شده توسط گالان و همکاران (۴)، پیرامون تأثیر پارامترهای آسیاکاری بر انرژی بر اندازه ذرات پودر  $ZrB_2$  سازگاری کامل دارد. آن‌ها گزارش کردند که پس از آسیاکاری در زمان‌های مختلف، تمامی پیک‌های الگوی XRD متعلق به پودر  $ZrB_2$  هستند که با افزایش زمان آسیاکاری پیک‌ها پهن تر شده اند و از شدت آن‌ها کاسته شده اما هیچکدام از پیک‌های  $ZrB_2$  حذف نشده اند. به

با استفاده از الگوهای پراش، اندازه بلورک‌ها به روش شرر- منشی محاسبه شد. برای این منظور نمودارهای  $\ln \beta$  که در آن پهنای پیک در نصف ارتفاع پیک است، برحسب  $1/\cos \theta$  که نصف زاویه تفرق است، رسم شد. نتایج به دست آمده در شکل (۳) آورده شده است. سپس با استفاده از عرض از مبدا هر نمودار اندازه بلورک محاسبه شد (شکل ۳). همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش زمان آسیاکاری از ۱۵ تا ۴۵ ساعت اندازه بلورک‌ها کاهش می‌یابد و از ۱۰۶/۹ نانومتر به ۵۹/۲ نانومتر می‌رسد. از طرف دیگر، بررسی‌های اولیه نشان می‌دهد که هر سه الگوی نشان داده شده در شکل (۱) تقریباً مشابه هستند ولی با افزایش زمان آسیاکاری، پیک‌ها



شکل ۴- الگوهای XRD پودرهای  $\text{HfB}_2\text{-ZrB}_2\text{-TiB}_2$  در محدوده زوایای ۴۱ تا ۴۳ درجه.

تساوی  $\lambda = 2d\sin\theta$  با افزایش زاویه پراش ( $\theta$ )، فاصله بین صفحات بلوری ( $d$ ) کاهش می‌یابد. جابجایی پیک‌ها به سمت راست در زمان‌های آسیاکاری ۱۵ و ۳۰ ساعت، براساس قانون براگ به معنای کاهش فاصله صفحات بلوری و به عبارت دیگر انقباض شبکه فازهای  $\text{HfB}_2$  و  $\text{ZrB}_2$  است. همان‌طور که قبلاً توضیح داده شد این موضوع ناشی از نفوذ عنصر تیتانیوم در شبکه‌های بلوری  $\text{HfB}_2$  و  $\text{ZrB}_2$  و تشکیل محلول جامد است. جابجایی پیک‌ها به سمت چپ پس از ۴۵ ساعت آسیاکاری را می‌توان ناشی از نفوذ بیشتر عناصر هافنیوم یا زیرکونیوم با شعاع اتمی بزرگ‌تر نسبت به تیتانیوم نسبت داد.

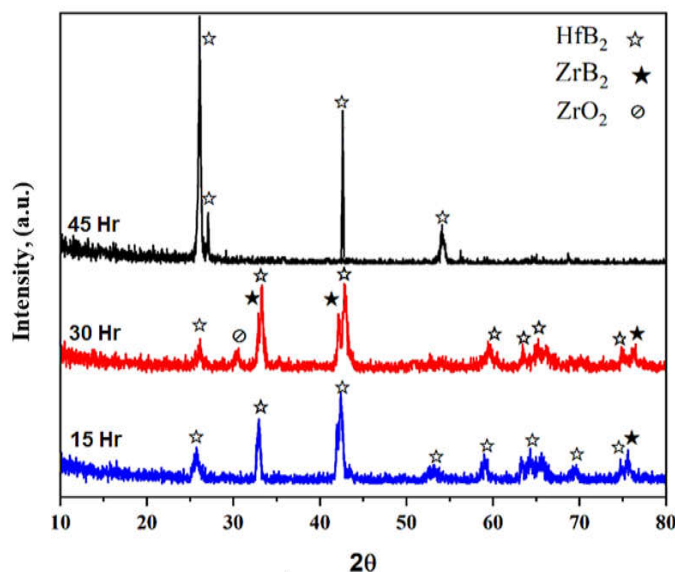
الگوهای پراش نمونه‌های تف‌جوشی شده برای زمان‌های مختلف آسیاکاری در شکل (۵) ارائه شده است. مقایسه الگوهای ارائه شده در شکل (۵) با الگوهای پودرهای آن‌ها (قبل از تف‌جوشی، شکل ۱)، به خوبی نشان می‌دهند که پس از تف‌جوشی از تعداد و شدت پیک‌ها به میزان قابل توجهی کاسته شده است. کم شدن تعداد پیک‌ها نشان دهنده کاهش فازهای موجود در سرامیک است. به عبارت دیگر به نظر می‌رسد که تعدادی از فازها در فازهای دیگر حل شده و تشکیل محلول جامد داده‌اند.

عبارت دیگر، فرآیند آسیاکاری، ابتدا اندازه بلورک‌های  $\text{ZrB}_2$  را ریز می‌کند و در مرحله بعد ساختار بلوری آن را بدون تغییر باقی می‌گذارد (۴).

پینگ و همکاران (۳)، تأثیر زمان آسیاکاری را بر خواص نانوپودر کامپوزیتی  $\text{ZrB}_2\text{-TiB}_2$  تهیه شده از پودرهای فلزی زیرکونیوم، تیتانیوم و بور طی فرآیند آلیاژسازی مکانیکی مورد ارزیابی قرار دادند. آن‌ها نیز گزارش کردند که فرآیند آسیاکاری سبب پهن شدن پیک در طیف XRD شده که ناشی از افزایش کرنش داخلی و کاهش اندازه ذره به دلیل تغییر شکل شدید، شکستگی پی‌درپی و جوش سرد ذرات پودر در حین آسیاکاری است.

شکل (۴)، پیک‌های ایجاد شده در محدوده زوایای ۴۱-۴۳ درجه را در بزرگ‌نمایی بالاتر نشان می‌دهد. در این شکل می‌توان مشاهده کرد که علاوه بر کاهش شدت پیک‌ها با افزایش زمان آسیاکاری، در مکان پیک‌ها نیز تغییر ایجاد شده است، به طوری که پس از ۱۵ و ۳۰ ساعت آسیاکاری، پیک‌های متعلق به فازهای  $\text{HfB}_2$  و  $\text{ZrB}_2$  به سمت راست و زوایای پراش بالاتر و پس از ۴۵ ساعت مجدداً به سمت چپ و زوایای پراش کم‌تر جابجا شده‌اند. براساس قانون براگ، برای برقراری رابطه





شکل ۵- الگوهای XRD کامپوزیت‌های آسیا شده در زمان‌های مختلف پس از تفجوشی.

شکل (۵) به وضوح نشان می‌دهد که در اثر تفجوشی، تمامی فازهای اولیه که پس از آسیاکاری در کامپوزیت‌ها وجود داشتند در فاز HfB<sub>2</sub> حل شده‌اند و فقط مقداری ZrO<sub>2</sub> در نمونه HZT30 و مقداری TiO<sub>2</sub> در نمونه HZT45 باقی مانده است ولی در نمونه HZT15 هیچ‌گونه ناخالصی اکسیدی شناسایی نشده است. همان‌طور که پیشتر بیان شد، طی فرآیند آسیاکاری مقداری ناخالصی اکسیدی به پودرها وارد می‌شود که با افزایش زمان آسیاکاری میزان آن افزایش می‌یابد. طی فرآیند تفجوشی با جرقه پلاسما، بخشی از این ناخالصی‌های اکسیدی با توجه به عملکرد مثبت این روش در حذف این آلودگی‌ها، حذف می‌شوند و از این‌رو در نمونه HZT15 هیچ‌گونه ناخالصی باقی نمانده است و یا مقدار آن کمتر از ۲ درصد وزنی بوده که با آنالیز XRD قابل شناسایی نمی‌باشد. حضور و شناسایی ناخالصی‌های اکسیدی در نمونه‌های HZT30 و HZT45، ناشی از ورود میزان ناخالصی‌های اکسیدی بیشتر طی فرآیند آسیاکاری با زمان‌های بیشتر می‌باشد. در هر سه نمونه تمامی پیک‌های متعلق به ZrB<sub>2</sub> و TiB<sub>2</sub> حذف شده و پیک‌های متعلق به HfB<sub>2</sub> به سمت راست جابجا شده‌اند که بیانگر تشکیل محلول جامد تک‌فاز با زمینه HfB<sub>2</sub> و با ساختار بلوری هگزاگونال می‌باشد. انحلال فازهای

در فاز HfB<sub>2</sub> در TiB<sub>2</sub> و ZrB<sub>2</sub> در حین تفجوشی را می‌توان با دلایل زیر مرتبط دانست: (۱) در پژوهش‌های مختلفی سیستم‌های HfB<sub>2</sub>-ZrB<sub>2</sub> و HfB<sub>2</sub>-TiB<sub>2</sub> مورد بررسی قرار گرفته‌اند. محققان نشان داده‌اند که به دلیل ساختار بلوری مشابه و شعاع اتمی نزدیک به هم، در دماهای بالا فازهای TiB<sub>2</sub> و ZrB<sub>2</sub> در HfB<sub>2</sub> حل می‌شوند (۱۱). (۲) به‌طور کلی پذیرفته شده است که نفوذ در خود فلز مستقل از نفوذ در خود بور (B) در بوریدها است. از آنجایی که نرخ نفوذ در خود بور (در HfB<sub>2</sub>، TiB<sub>2</sub> و ZrB<sub>2</sub>) به غلظت بور وابسته است، درحالی‌که نرخ نفوذ در خود فلز مستقل از غلظت بور است، تصور می‌شود که نفوذ در خود بور یک فرآیند دومرحله‌ای است که در آن اتم بور می‌تواند یک مکان تراگونال خالی را قبل از مهاجرت به نزدیک‌ترین همسایه (جای خالی بور)، اشغال کند؛ بنابراین، برای نفوذ بور، تنها انرژی لازم برای مهاجرت اتمی نیاز است. در مقابل، نفوذ در خود فلز تنها می‌تواند با تشکیل یک جای خالی فلزی در نزدیک‌ترین همسایه رخ دهد. و از این‌رو هم به انرژی تشکیل جای خالی و هم به انرژی مهاجرت بستگی دارد. به این ترتیب، ضرایب نفوذ در خود بور اندازه‌گیری شده چندین مرتبه بزرگ‌تر از ضرایب نفوذ در خود فلز در بوریدها است.

جدول ۳- خواص فیزیکی عناصر Hf, Zr و Ti (۱۴)

عنصر	شعاع اتمی (Å)	شعاع اتمی بورید (Å)	نقطه ذوب بورید (°C)	انرژی تشکیل جای خالی (eV)
Hf	۱/۹۴۴	۴/۷۳۷	۳۹۵۹	۹/۷
Zr	۱/۵۹۰	۴/۵۹۲	۳۴۲۷	۹/۱
Ti	۱/۴۲۹	۴/۳۲۶	۳۰۲۷	۸/۶

مشاهده می‌شود. این اتفاق نشان می‌دهد که آسیاکاری به مدت ۴۵ ساعت سبب بهبود بلورینگی و قرارگیری اکثر صفحات بلوری در یک جهت بلوری خاص شده است. یافته‌ها نشان داده که بالا بودن بلورینگی تأثیر مثبت بر خواص نوری و مکانیکی سرامیک‌ها می‌گذارد.

عامل مهم دیگری که می‌تواند بر انحلال  $ZrB_2$  و  $TiB_2$  تأثیر بگذارد زمان آسیاکاری است. با افزایش زمان آسیاکاری و انجام کار سرد بیشتر، حجم مرزخانه‌ها افزایش پیدا می‌کند. به دلیل حضور عیوب بلوری و تنش‌های جزئی بیشتر در مرزخانه‌ها، نفوذ اتم‌ها در حین فرایند تفجوشی افزایش می‌یابد. تحت این شرایط، اتم‌های حل شونده (زیرکونیوم و تیتانیوم) جانشین اتم‌های حلال ( $HfB_2$ ) در مرزخانه‌ها و بالعکس می‌شوند. نفوذ سریع اتم‌ها باعث بهبود همگن شدن و در نتیجه تشکیل محلول جامد همگن می‌شود. تحقیقات نشان داده است انرژی ذخیره شده در مرزخانه مواد بلورین نیرو محرکه‌ای برای تشکیل محلول جامد است (۱۵).

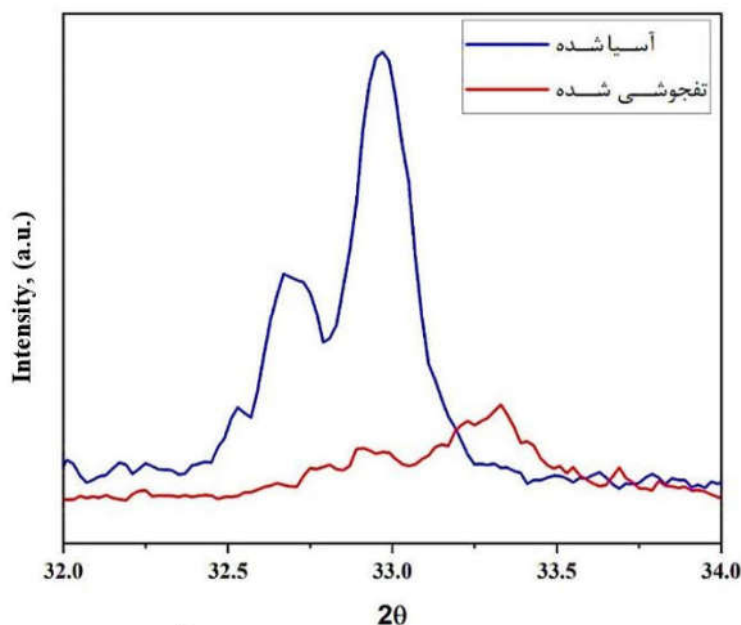
شکل (۶)، الگوهای XRD نمونه‌های آسیا شده به مدت ۳۰ ساعت، قبل و بعد از تفجوشی در محدوده ۳۲-۳۴ درجه را نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل (۶) مشخص است، پیک ایجاد شده در زاویه ۳۳ درجه در نمونه آسیاکاری شده، پس از تفجوشی به سمت راست جابجا شده و در زاویه ۳۳/۲۵ درجه پراش یافته است. این موضوع می‌تواند نشان‌دهنده تغییرات در پارامتر شبکه به دلیل انحلال اتم‌های تیتانیوم و زیرکونیوم در زمینه  $HfB_2$  باشد. به دلیل کوچک‌تر بودن شعاع اتمی تیتانیوم نسبت به هافنیوم، با وارد شدن اتم‌های آن در شبکه بلوری  $HfB_2$ ، پارامتر شبکه کوچک‌تر و

بر این اساس، می‌توان تشخیص داد که نفوذ در خود بور در مخلوط بوریدها به احتمال زیاد فرآیند محدودکننده سرعت نیست، بنابراین سرعت نفوذ در خود و بین فلزی فلزات جزء عوامل محدودکننده اصلی برای تشکیل یک فاز بوریدی آتروپی متوسط است که هم به سرعت نفوذ فلز زمینه (حلال) و هم به سرعت نفوذ فلزات حل شونده بستگی دارد (۱۳).

همان‌طور که در بالا ذکر شد، در مورد نفوذ در خود فلز، تشکیل یک جای خالی در نزدیک‌ترین همسایه ضروری است. در این مورد انرژی مورد نیاز برای تشکیل جای خالی سهم مهمی در نفوذ در خود (و بین) فلز در بوریدها دارد. جدول (۳) مقادیر انرژی تشکیل جای خالی فلزی در بوریدها است که توسط یو و همکاران (۱۴)، با استفاده از نظریه تابعی چگالی ساختار الکترونی محاسبه شده است.

اعداد آورده شده در جدول (۲) نشان می‌دهد که تیتانیوم کم‌ترین انرژی تشکیل جای خالی را در بین هر سه فلز در بوریدهای مربوطه را دارد و زیرکونیوم پس از آن است. در مقابل، انرژی تشکیل جای خالی هافنیوم بیشتر دو عنصر دیگر است. بنابراین، با مقایسه انرژی تشکیل جای خالی، نقاط ذوب (حرک اتمی نسبی)، شعاع اتمی فلز و پارامترهای شبکه بوریدها (جدول ۲)، ترتیب زیر برای آهسته‌ترین تا سریع‌ترین سرعت نفوذ در خود (بین فلز) برای بوریدها پیشنهاد می‌شود:  $Hf < Zr < Ti$ . بنابراین، در حین تفجوشی،  $ZrB_2$  و  $TiB_2$  به دلیل سرعت نفوذ بالا، در  $HfB_2$  حل شده‌اند (۱۴).

با دقت در شکل (۵) مشخص می‌شود که فقط الگوی ایجاد شده پس از ۴۵ ساعت آسیاکاری فقط سه پیک ایجاد شده است که شدیدترین پیک در زاویه حدوداً ۲۵ درجه



شکل ۶- الگوهای پراش نمونه آسیا شده به مدت ۳۰ ساعت، قبل و بعد از تفجوشی در محدوده ۳۲-۳۴ درجه.

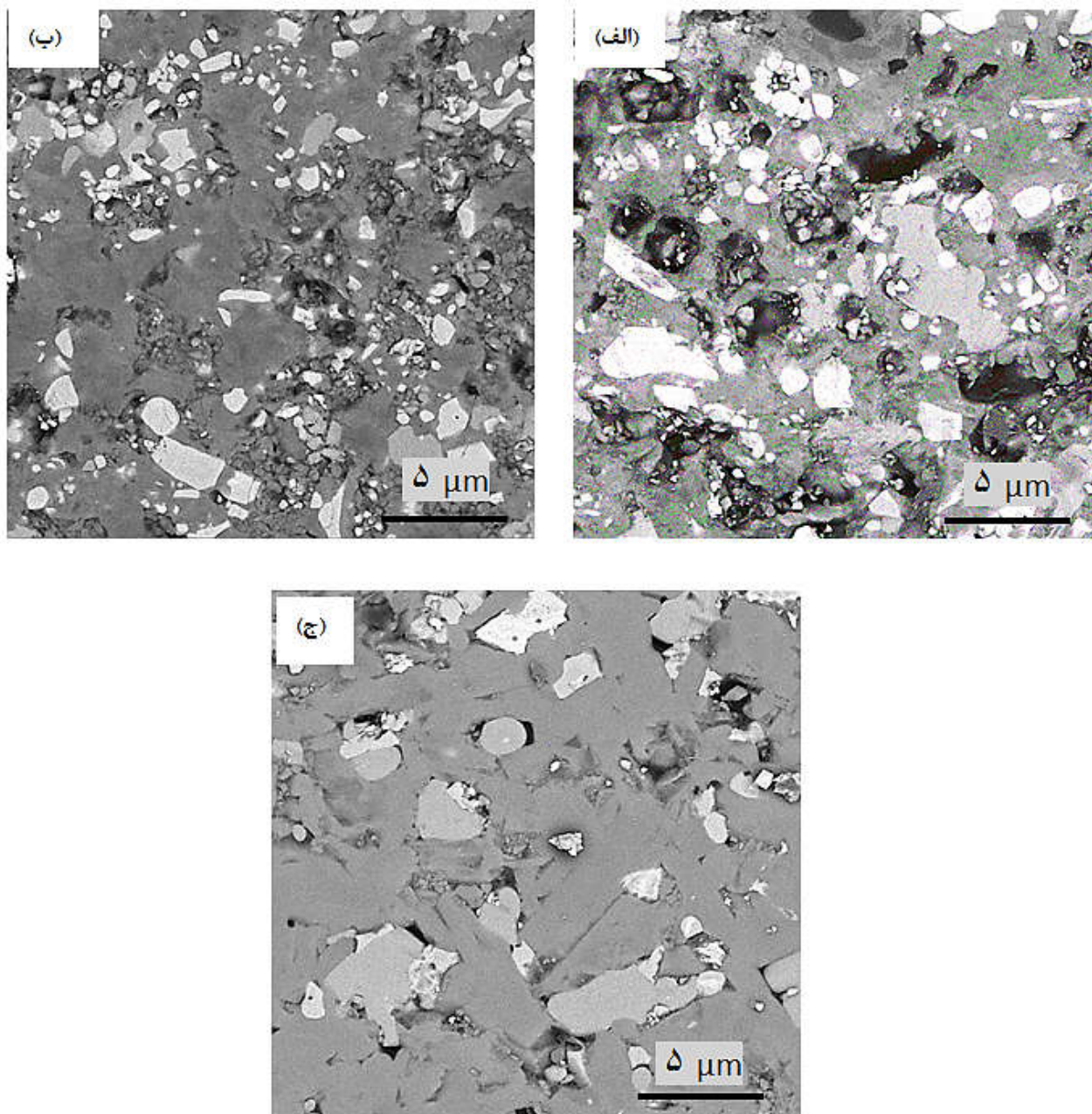
در ناحیه (C) که به نظر می‌رسد فاز زمینه می‌باشد، علاوه بر  $ZrO_2$  و  $ZrB_2$  و  $TiB_2$  نیز در  $HfB_2$  حل شده و محلول جامد  $HfB_2-ZrB_2-ZrO_2-TiB_2$  تشکیل گردیده است. عناصر تشکیل دهنده ناحیه (D) که به صورت تیره در شکل (۸) دیده می‌شود، مشابه ناحیه (C) است با این تفاوت که از شدت پیک‌های عناصر هافنیوم و زیرکونیوم به شدت کاسته شده و به شدت پیک‌های تیتانیوم به طور قابل توجهی افزوده شده است. بر این اساس می‌توان نتیجه گرفت که این ناحیه فاز غنی از دی‌بورید تیتانیوم می‌باشد. نتایج حاصل از آنالیز نقطه‌ای با این موضوع که فازهای دارای جرم اتمی بیشتر به رنگ روشن‌تر و فازهای سبک‌تر به رنگ تیره‌تر دیده می‌شوند، کاملاً همخوانی دارد.

همچنین با بررسی تصاویر SEM (شکل ۷) مشخص است که تمامی نمونه دارای مقادیری تخلخل می‌باشد و با افزایش زمان آسیاکاری از ۱۵ تا ۴۵ ساعت، میزان این تخلخل‌ها به طور قابل توجهی کاهش می‌یابد تا اندازه‌ای که در نمونه آسیاکاری برای ۴۵ ساعت نمونه تقریباً مقدار تخلخل‌ها به صفر نزدیک می‌شود. این موضوع با مقادیر چگالی نسبی

سلول واحد کوچک‌تر می‌گردد. با کاهش پارامتر شبکه، فاصله بین صفحات بلوری (d) نیز کمتر می‌گردد که نتیجه آن جابجایی پیک به سمت زوایای بیشتر است.

### ۳-۲- تأثیر زمان آسیاکاری بر ریزساختار و خواص مکانیکی

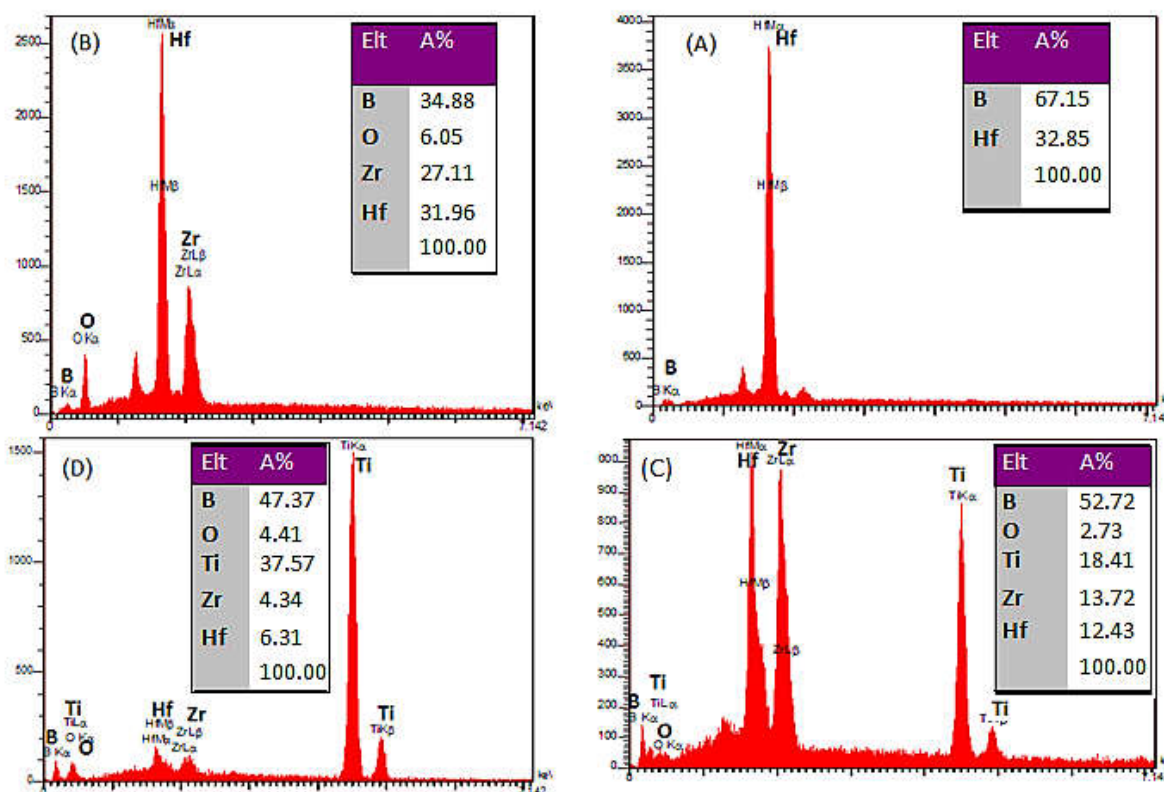
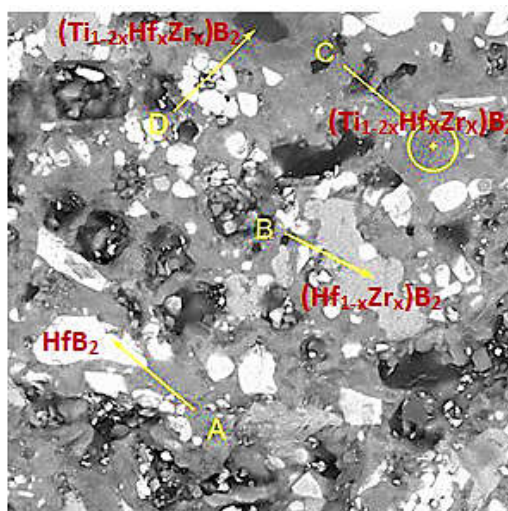
شکل (۷) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سرامیک‌های تفجوشی شده را نشان می‌دهد. در تصاویر، نواحی مختلف با کتراست متفاوت دیده می‌شود که برای شناسایی این نواحی از آنالیز نقطه‌ای طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس<sup>۵</sup> استفاده شد (شکل ۸). نتایج نشان می‌دهد که سرامیک‌های تفجوشی شده از چهار فاز تشکیل شده‌اند. ناحیه نشان داده شده با حرف (A) غنی از عناصر هافنیوم و بور است که بر این اساس می‌توان دریافت که این ذرات،  $HfB_2$  می‌باشند. در ناحیه (B) علاوه بر هافنیوم و بور، زیرکونیوم و اکسیژن نیز حضور دارند که نشان می‌دهد در این ناحیه فازهای  $ZrO_2$  و  $ZrB_2$  در  $HfB_2$  حل شده‌اند و محلول جامد اکسیدی بورایدی  $HfB_2-ZrB_2-ZrO_2$  تشکیل گردیده است.



شکل ۷- تصاویر SEM از سطح کامپوزیت‌های آسیا شده در زمان‌های مختلف، پس از تف‌جوشی؛  
الف (۱۵ ساعت، ب) ۳۰ ساعت و ج) ۴۵ ساعت.

با دقت در شکل (۷) مشخص می‌شود که تصاویر SEM با نتایج XRD تطابق خوبی دارد و با افزایش زمان آسیاکاری از ۱۵ تا ۴۵ ساعت، درصد فاز زمینه (محلول جامد  $HfB_2$ ) پس از تف‌جوشی افزایش یافته که نشان‌دهنده افزایش حلالیت فازهای  $ZrB_2$  و  $TiB_2$  در  $HfB_2$  می‌باشد.

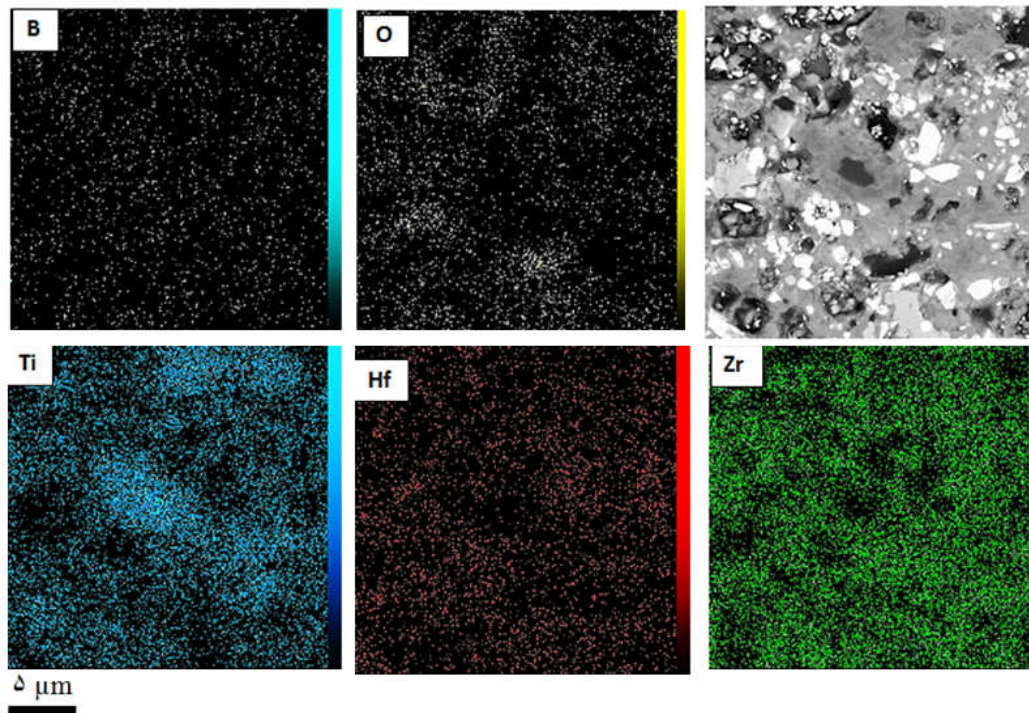
به‌دست آمده برای نمونه‌ها در توافق کامل است (جدول ۴). بهبود چگالی نسبی با افزایش زمان آسیاکاری ناشی از فعال‌سازی مکانیکی ذرات پودر و ذخیره شدن انرژی در آن‌ها طی فرآیند آسیاکاری است که در ادامه در فرآیند تف‌جوشی سبب بهبود چگالش شده است.



شکل ۸- نتایج آنالیز EDS از نواحی مختلف کامپوزیت تفجوشی شده (آسیاکاری شده به مدت ۱۵ ساعت).

جدول ۴- چگالی نسبی، سختی و چقرمگی شکست کامپوزیت‌های تفجوشی شده

چقرمگی (MPa.m <sup>0.5</sup> )	سختی (GPa)	چگالی نسبی (%)	
۴/۱	۲۲/۴	۹۷/۱	ZHT15
۴/۹	۲۴/۵	۹۸/۳	ZHT30
۵/۵	۲۷/۲	۹۹/۸	ZHT45



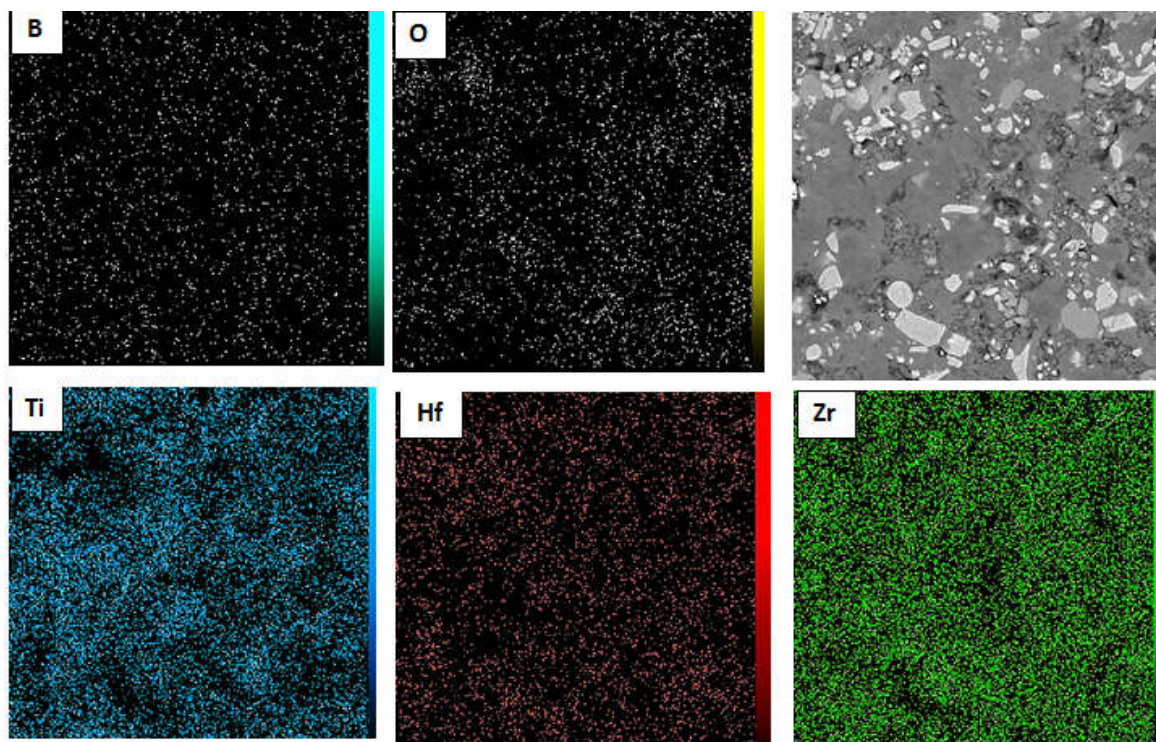
شکل ۹- الف) آنالیز نقشه توزیع عنصری از نمونه آسیاکاری شده به مدت ۱۵ ساعت، پس از تفجوشی.

می‌شود. از این رو تشکیل بیشتر محلول جامد با افزایش زمان آسیاکاری را می‌توان دلیل دیگری برای افزایش سختی دانست. در جدول (۴)، مقادیر چقرمگی شکست نمونه‌ها، آورده شده است. بیش‌ترین میزان چقرمگی شکست،  $5/5 \text{ MPa.m}^{0.5}$  در نمونه آسیاکاری شده برای زمان ۴۵ ساعت و کم‌ترین میزان،  $4/1 \text{ MPa.m}^{0.5}$  برای زمان ۱۵ ساعت به‌دست آمده است. بهبود چقرمگی شکست با افزایش زمان آسیاکاری را می‌توان به دو دلیل اصلی نسبت داد؛ اول بهبود چگالی نسبی با افزایش آسیاکاری و دوم افزایش تشکیل محلول جامد با افزایش زمان آسیاکاری که هر دو مورد سبب افزایش استحکام زمینه و مقاومت بیش‌تر در برابر پیشروی ترک و فعال شدن مکانیزم‌های چقرمه شدن می‌شوند.

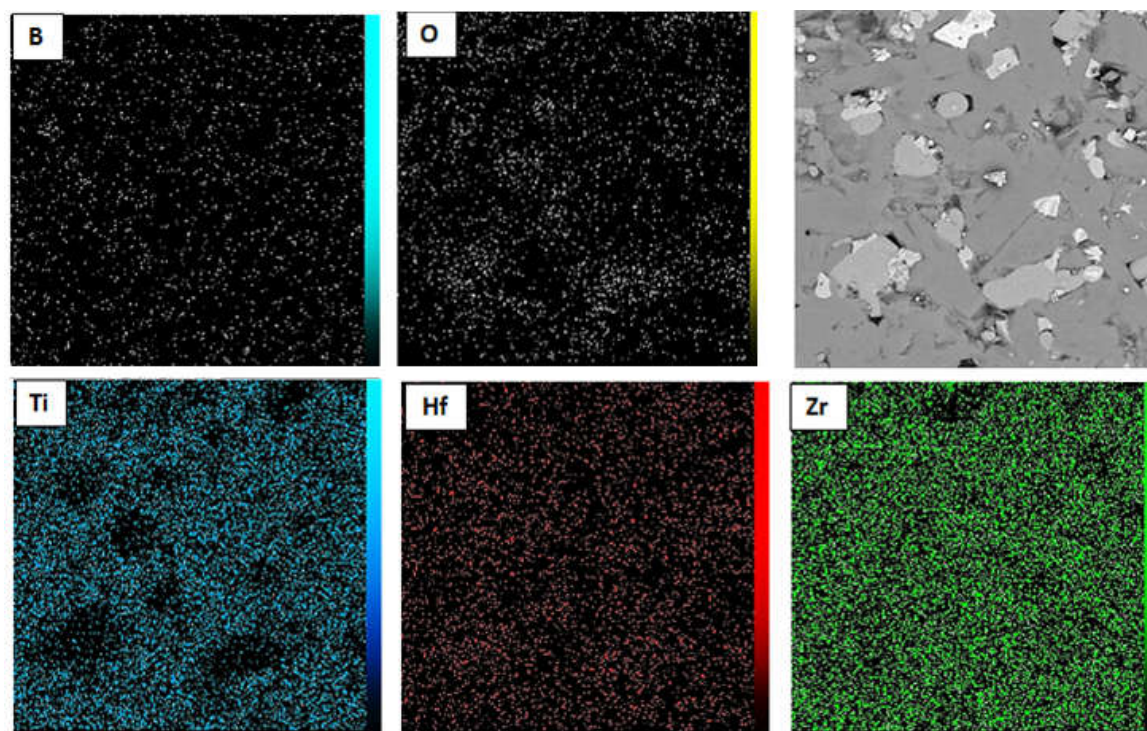
برای بررسی مکانیزم‌های چقرمه شدن، در شکل (۱۰) تصاویر FESEM مسیر پیشروی ترک تمامی نمونه‌ها آورده شده است. مشاهده می‌شود که مکانیزم‌هایی چون انحراف ترک و شاخه شاخه شدن مکانیزم‌های غالب چقرمه شدن هستند که با

به‌منظور بررسی نحوه توزیع عناصر در نمونه‌های تفجوشی شده از آنالیز نقشه<sup>۶</sup> توزیع عنصری استفاده شد که تصاویر مربوطه در شکل (۹) آورده شده است. همان‌طور که از تصاویر مشخص است با افزایش زمان آسیاکاری توزیع عناصر در فازها یکنواخت‌تر شده است که نشان دهنده تشکیل محلول جامد است.

با توجه به جدول (۴)، مشاهده می‌شود که سختی نمونه‌ها با افزایش زمان آسیاکاری افزایش می‌یابد. علت این موضوع ناشی از بهبود چگالی نسبی با افزایش زمان آسیاکاری می‌باشد چرا که سختی با چگالی نسبی رابطه‌ای مستقیم دارد. نتایج به‌دست آمده با نتایج به‌دست آمده در پژوهش‌های قبلی سازگاری دارد (۹ و ۱۶). با توجه به بررسی‌های ریزساختاری انجام شده افزایش زمان آسیاکاری سبب تشکیل بیشتر محلول جامد شده است. تشکیل محلول جامد چه صورت جانشین و چه به‌صورت بین‌نشین به دلیل ایجاد در اعوجاج در شبکه بلوری میزبان، یکی از مکانیزم‌های سخت‌گردانی است که سبب افزایش سختی

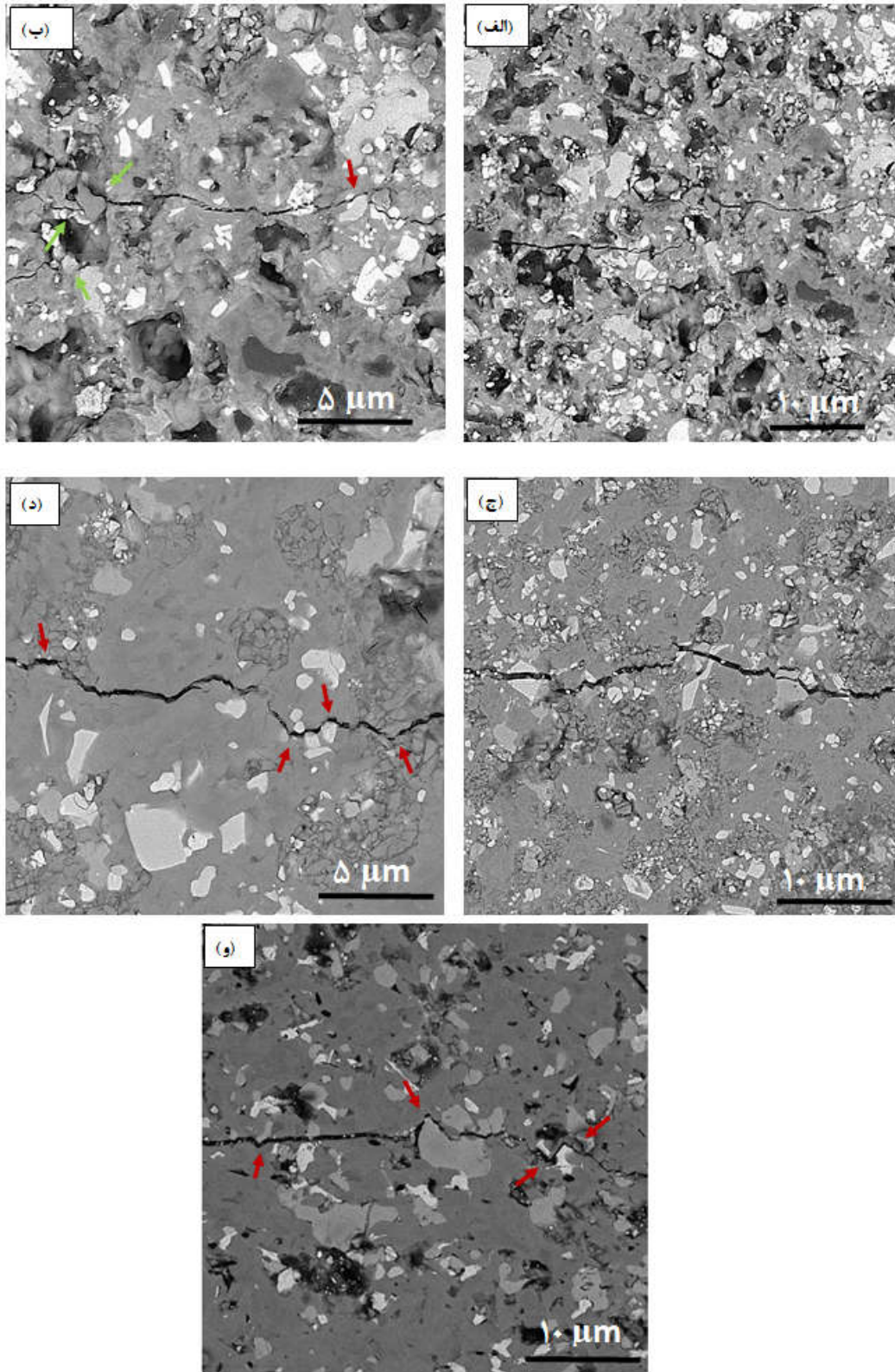


5 μm



5 μm

شکل ۹-ب) آنالیز نقشه توزیع عنصری از نمونه آسیاکاری شده به مدت ۳۰ ساعت، پس از تفجوشی.  
 ادامه شکل ۹-ج) آنالیز نقشه توزیع عنصری از نمونه آسیاکاری شده به مدت ۴۵ ساعت، پس از تفجوشی.



شکل ۱۰- تصاویر SEM از پیشروی ترک‌های ایجاد شده در نمونه‌های آسیاکاری شده به مدت (الف و ب) ۱۵ ساعت و (ج و د) ۳۰ ساعت و (و) ۴۵ ساعت، پس از تفجوشی.



درصد به ۹۹/۸ درصد افزایش یافت.

۳- با افزایش زمان آسیاکاری از ۱۵ به ۴۵ ساعت، سختی نمونه متراکم شده به روش تفجوشی پلاسمایی از ۲۲/۴ گیگاپاسکال به ۲۷/۲ گیگاپاسکال و چقرمگی شکست آن به ۵/۵ MPa.m<sup>0.5</sup> افزایش یافت.

### 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.

فلش به ترتیب با رنگ‌های قرمز و سبز مشخص شده‌اند. از آنجایی که انحراف ترک و شاخه شاخه شدن آن سبب افزایش مصرف انرژی ترک می‌شود، از پیشروی بیشتر ترک در زمینه جلوگیری به عمل آورده و سبب افزایش چقرمگی شکست می‌شود.

### ۴- نتیجه گیری

۱- با آسیاکاری پودرهای اولیه به مدت ۱۵ ساعت محلول جامد  $HfB_2-TiB_2-ZrB_2$  تشکیل شده است و با افزایش زمان آسیاکاری میزان محلول جامد تشکیل شده افزایش یافته و در ۴۵ ساعت نمونه تک‌فاز به همراه مقداری ناخالصی اکسیدی تشکیل شده است.

۲- با افزایش زمان آسیاکاری از ۱۵ تا ۴۵ ساعت، چگالی نسبی نمونه متراکم شده به روش تفجوشی پلاسمایی از ۹۷/۱

### واژه‌نامه

1. high-energy ball milling (HEBM)
2. spark plasma sintering (SPS)
3. X-ray diffraction (XRD)
4. scanning electron microscopy (SEM)
5. energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS)
6. Mapping

### مراجع

1. Akrami S, Edalati P, Fuji, M, Edalati K. High-entropy ceramics: Review of principles, production and applications. *Mater Sci Eng R Rep*. 2021; 146: 100644. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2021.100644>
2. Zhang Y, High-Entropy Materials: A Brief Introduction. Cham: Springer; 2019. <https://doi.org/10.1007/978-981-13-8526-1>
3. Luo P, Shi-jie D, Yangli A, Sun S, Zhixiong X, Zhong Z, Yang W.  $ZrB_2-TiB_2$  Nanocomposite Powder Prepared by Mechanical Alloying. *Rare Metal Mat Eng*. 2016; 45(6): 1381-1385. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2021.100644>
4. Galán CA, Ortiz AL, Guiberteau F, Shaw LL. Crystallite Size Refinement of  $ZrB_2$  by High-Energy Ball Milling. *J Am Ceram Soc*. 2009; 92(12): 3114-3117. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04051.x>
5. Gild J, Zhang Y, Harrington T, Jiang S, Hu T, Quinn MC, Mellor WM, Zhou N, Vecchio K, Luo J. High-Entropy Metal Diborides: A New Class of High-Entropy Materials and a New Type of Ultrahigh Temperature Ceramics. *Sci Rep*. 2016; 6(1): 37946. <https://doi.org/10.1038/srep37946>
6. Yeh J-W, Chen S-K, Lin S-J, Gan J-Y, Chin T-S, Shun T-T, Tsau C-H, Chang S-Y. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. *Adv Eng Mater* 2004; 6(5): 299-303. <https://doi.org/10.1002/adem.200300567>
7. Cantor B, Chang ITH, Knight P, Vincent AJB. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Mater Sci and Eng: A*. 2004; 375-377: 213-18. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2003.10.257>
8. Yang W, Xiao G, Ren Z. Spark plasma sintering synthesis of  $ReB_2$ -type medium-entropy diboride  $(W_{1/3}Re_{1/3}Ru_{1/3})B_2$  with high hardness. *Scr Mater*. 2023; 227: 115299. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2023.115299>
9. Balak Z, Zakeri M, Rahimpour MR, Salahi E. Taguchi design and hardness optimization of  $ZrB_2$ -based composites reinforced with chopped carbon fiber and different additives and prepared by SPS. *J*

- Alloys Compd. 2015; 639: 617-625. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.131>
10. Darihaki F, Balak Z, Eatemadi R. Effect of nano and micro SiC particles on the microstructure and fracture toughness of ZrB<sub>2</sub>-SiC nanocomposite produced by SPS method. *Mater Res Express*. 2019; 6(9): 095608. <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab2e45>
  11. Kavakeb K, Balak Z, kafashan H. Densification and flexural strength of ZrB<sub>2</sub>-30 vol% SiC with different amount of HfB<sub>2</sub>. *Int J Refract Met Hard Mater*. 2019; 83: 104971. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.104971>
  12. Zhang L, Huang Z, Liu Y, Shen Y, Li K, Cao Z, Ren Z, Jian Y. Effects of Mechanical Ball Milling Time on the Microstructure and Mechanical Properties of Mo<sub>2</sub>NiB<sub>2</sub>-Ni Cermets. *Mater*. 2019; 12(12): 1926. <https://doi.org/10.3390/ma12121926>
  13. Hu DL, Gu H, Zou J, Zheng Q, Zhang GJ. Core-rim structure, bi-solubility and a hierarchical phase relationship in hot-pressed ZrB<sub>2</sub>-SiC-MC ceramics (M=Nb, Hf, Ta, W). *J Materiomics*. 2021; 7: 69-79. <https://doi.org/10.1016/j.jmat.2020.07.005>
  14. Yu R, Sun E, Jiao L, Cai Y, Wang H, Yao Y. Crystal structures of transition metal pernitrides predicted from first principles. *RSC Adv*. 2018; 8(64): 36412-36421. <https://doi.org/10.1039/C8RA07814A>
  15. Ma H-B, Zou J, Zhu JT, Liu LF, Zhang GJ. Segregation of tungsten atoms at ZrB<sub>2</sub> grain boundaries in strong ZrB<sub>2</sub>-SiC-WC ceramics. *Scr Mater*. 2018; 157: 76-80. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.07.038>
  16. Balak Z, Zakeri M, Rahimipur MR, Salahi E, Nasiri H. Effect of open porosity on flexural strength and hardness of ZrB<sub>2</sub>-based composites. *Ceram Int*. 2015; 41(7): 8312-8319. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.02.143>