



Research Article

Investigating the Oxidation Resistance of HfCZrCTiC Composite at 1200 °C: The Role of Nano Carbon Black and Silicon

Shahroukh Malae Hezarvandi and Zohre Balak* 

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

* Corresponding author, Email: zbalak1983@gmail.com

(Received 26 October 2024; Accepted 25 February 2025; Available online 16 April 2025)

ABSTRACT

Introduction and Objectives: The HfCZrCTiC composite is part of the family of ultra-high temperature ceramics used in heat shields for spacecraft, furnace linings, supersonic aircraft components, and nuclear reactor components. The purpose of this research is to investigate the effect of nanocarbon black and silicon on the oxidation resistance of HfCZrCTiC composite.

Materials and Methods: Four composites, including HfCZrCTiC, HfCZrCTiC containing nano carbon black, HfCZrCTiC containing silicon, and HfCZrCTiC containing nano carbon black and silicon simultaneously were sintered at 2000 °C by spark plasma method. The oxidation process was carried out using differential thermal analysis (DTA) and thermal gravimetry analysis (TGA) at a temperature of 1200 °C. Microstructural evaluation and phase identification were done using a scanning electron microscope and X-ray diffraction.

Results: The results showed that the weight changes for HfZrTi, HfZrTi-C.Bn, HfZrTi-Si and HfZrTi-C.Bn-Si samples were obtained to be 13.5%, 16.9%, 12.9%, and 7%, respectively. In addition, the results of differential thermal analysis (DTA) revealed that in the samples of HfZrTi, HfZrTi-C.Bn, HfZrTi-Si and HfZrTi-C.Bn-Si, the starting temperature of oxidation occurred at 480 °C, 400 °C, 500 °C, and 580 °C, respectively, indicating the lower the starting temperature of oxidation, the higher the weight changes.

Conclusion: It was found that in HfZrTi and HfZrTi-C.Bn samples, the detected phases after oxidation included hafnium oxide, zirconium oxide, and titanium oxide. These phases along with silicon oxide were identified in HfZrTi-Si and HfZrTi-C.Bn-Si samples.

Keywords: Oxidation resistance, HfC-ZrC-TiC, Spark plasma sintering (SPS), Thermal analysis.

How to Cite: Malae Hezarvandi Sh, Balak Z. Investigating the oxidation resistance of HfCZrCTiC composite at 1200 °C: the role of nanocarbon black and silicon. J Adv Mater Eng. 2025;44(3):87-99. <https://doi.org/10.47176/jame.44.3.1089>


Copyright © 2025 Isfahan University of Technology, Published by IUT press.



This work is licensed under a Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 International license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>). Non-commercial uses of the work are permitted, provided the original work is properly cited.



بررسی مقاومت به اکسایش کامپوزیت HfCZrCTiC در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد: نقش نانوکربن سیاه و سیلیسیوم

شاهرخ ملایی هزاروندی و زهره بلک* 

گروه مهندسی مواد، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران
* نویسنده مسئول، پست الکترونیکی: zbalak1983@gmail.com

(دریافت: ۱۴۰۳/۸/۵؛ پذیرش: ۱۴۰۳/۱۲/۷، انتشار: ۱۴۰۴/۱/۲۷)

چکیده

مقدمه و اهداف: کامپوزیت HfCZrCTiC، جزء خانواده سرامیک‌های بسیار دما بالا است که در سپرهای حرارتی برای فضاپیماها، پوشش کوره‌ها، اجزای هواپیمای مافوق صوت و اجزای راکتور هسته‌ای استفاده می‌شوند. هدف از انجام این تحقیق بررسی اثر نانوکربن سیاه و سیلیسیوم بر مقاومت به اکسایش کامپوزیت HfCZrCTiC است.

مواد و روش‌ها: برای دستیابی به هدف این پروژه، چهار کامپوزیت HfCZrCTiC، HfCZrCTiC حاوی نانوکربن سیاه، HfCZrCTiC حاوی سیلیسیوم و HfCZrCTiC حاوی نانوکربن سیاه و سیلیسیوم، به‌طور همزمان در دمای ۲۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به روش پلاسمای جرقه‌ای تف‌جوشی شدند. فرآیند اکسایش با استفاده از آنالیز حرارتی افتراقی و آنالیز توزین حرارتی در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. ارزیابی ریزساختاری و شناسایی فاز با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی و تفرق اشعه ایکس انجام شد.

یافته‌ها: نتایج نشان داد که تغییرات وزن برای نمونه‌های HfZrTi، HfZrTi-C.Bn، HfZrTi-Si، HfZrTi-C.Bn-Si و HfZrTi-C.Bn-Si، به ترتیب برابر با ۱۳/۵، ۱۶/۹، ۱۲/۹ و ۷ درصد است. به علاوه نتایج آنالیز حرارتی افتراقی نشان داد که در نمونه‌های HfZrTi، HfZrTi-C.Bn، HfZrTi-Si و HfZrTi-C.Bn-Si، دمای شروع اکسایش به ترتیب در ۴۸۰، ۴۰۰، ۵۰۰ و ۵۸۰ درجه سانتی‌گراد رخ داده است که بیانگر آن است که با کاهش دمای شروع اکسایش، میزان تغییرات وزن بیشتر شده است.

نتیجه‌گیری: مشخص شد که در نمونه‌های HfZrTi و HfZrTi-C.Bn، فازهای شناسایی شده پس از اکسایش، شامل اکسید هافنیوم، اکسید زیرکونیوم و اکسید تیتانیوم و در نمونه‌های HfZrTi-Si و HfZrTi-C.Bn-Si علاوه بر این فازها، اکسید سیلیسیوم نیز وجود دارد.

واژه‌های کلیدی: مقاومت به اکسایش، HfC-ZrC-TiC، تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای، آنالیز حرارتی.

<https://doi.org/10.47176/jame.44.3.1089>

حق انتشار این مستند، متعلق به دانشگاه صنعتی اصفهان است. © ۱۴۰۴.

این مقاله تحت گواهی زیر منتشر شده و هر نوع استفاده غیرتجاری از آن مشروط بر استناد صحیح به مقاله و با رعایت شرایط مندرج در آدرس زیر مجاز است:



Creative Commons Attribution-Noncommercial 4.0 International license (<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/>).

۱- مقدمه

ترکیبات دیرگداز مانند کاربیدها، بورایدها و نیتريد های سرامیکی که دارای نقطه ذوب بالا، سختی زیاد، بی‌اثر بودن شیمیایی و مقاومت در برابر اکسایش هستند، به‌طور گسترده‌ای به‌عنوان سرامیک‌های دمای بسیار بالا^۱ شناخته می‌شوند (۱ و ۲).

به‌طور خاص، کاربید هافنیوم با نقطه ذوب بسیار بالا، ۳۸۹۰ درجه سانتی‌گراد، دارای مقاومت خوبی در برابر فرسایش و بی‌اثر بودن شیمیایی است. علاوه‌براین، اکسید هافنیوم دارای نقطه ذوب بالا (۲۹۰۰ درجه سانتی‌گراد) و فشار تبخیر نسبتاً پایین می‌باشد. البته، کاربید هافنیوم در دماهای نسبتاً پایین (حدود ۴۰۰ تا ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد) دچار اکسیداسیون می‌شود و لایه‌ای متخلخل از HfO₂ تشکیل می‌دهد. این لایه، مسیری را برای نفوذ عوامل اکسیدکننده به درون کامپوزیت فراهم می‌کند که موجب تضعیف ساختاری آن می‌شود. بنابراین، مقاومت اکسیداسیونی HfC برای محیط‌های با شرایط اکسایش شدید کافی نیست (۳).

افزودن SiC به سرامیک‌های HfC، سبب بهبود خواص آن، از جمله مقاومت به اکسایش می‌شود. SiO₂ تولیدشده از طریق اکسایش SiC در فرآیند فرسایش، می‌تواند خلل و فرج‌های موجود در زمینه را پر کرده و از زمینه در برابر اکسایش در دماهای متوسط زیر ۱۸۰۰ درجه سانتی‌گراد محافظت کند (۴). به‌طورمثال، یانگ و همکاران (۵)، کامپوزیت‌های Cf/HfC-SiC به روش تلقیح پلیمر و پیرولیز^۲ ساختند و خواص فرسایشی آن را مورد مطالعه قرار دادند. در پژوهشی دیگر ایکساینگ و همکاران (۶)، سرامیک‌های لایه‌ای HfC-SiC به روش ریخته‌گری نواری و پرس گرم ساختند.

علاوه بر کاربید هافنیوم، کاربید زیرکونیوم نیز به دلیل نقطه ذوب بالا (بیشتر از ۳۵۴۰ درجه سانتی‌گراد) و استحکام بالا، گزینه‌ای مناسب برای پوشش محافظ می‌باشد (۷). البته این پوشش نیز همانند پوشش ایجاد شده در کاربید هافنیوم، قابلیت مقاومت در برابر فرسایش برای زمان‌های طولانی را ندارد، چراکه محصول اکسیدی آن (ZrO₂) ساختاری متخلخل داشته و

قابلیت جلوگیری از نفوذ اکسیژن آن ضعیف است (۸).

کامپوزیت سه‌جزیی HfC-ZrC-SiC، به‌عنوان راه حل مناسبی برای کاربردهای ساختاری گزارش شده‌اند. کاربید زیرکونیوم خواص مشابه کاربید هافنیوم دارد و تشکیل محلول جامد دوتایی می‌دهد. همچنین محصولات اکسایش آن‌ها یعنی HfO₂ و ZrO₂، ساختارهایی مشابه دارند و می‌توانند تشکیل محلول جامد بدهند که به نوبه خود تشکیل لایه‌های اکسیدی چگال را تسهیل می‌کند (۹). فاز اکسیدی مایع تشکیل شده (SiO₂) با اکسیدهای HfO₂ و ZrO₂، واکنش می‌دهد و سبب تشکیل لایه‌های اکسیدی چگال (ZrSiO₄ و HfSiO₄) می‌شود که می‌توانند از کامپوزیت کربن-کربن طی فرسایش محافظت کنند. البته، گاز SiO در بالای دمای ۱۵۵۰ درجه سانتی‌گراد، طی فرآیند فرسایش، به دلیل اکسایش فعال SiC، سبب ایجاد مقداری حباب و خلل و فرج می‌شود (۸).

چن و همکاران (۹)، با استفاده از کامپوزیت سه‌جزیی HfC-ZrC-SiC، مقاومت به فرسایش کامپوزیت‌های کربن-کربن را بهبود دادند. آن‌ها گزارش کردند که با افزایش دما در تمامی کامپوزیت‌ها، نفوذ حرارتی کاهش می‌یابد. افزایش کسر مولی کاربید هافنیوم، سبب کاهش هدایت حرارتی کامپوزیت HfC-ZrC-SiC می‌شود که ناشی از کاهش اندازه دانه و افزایش میزان تخلخل‌ها است که متعاقباً سبب تداخل در تعامل فونون و افزایش پراکندگی می‌شود. مقادیر بالای کاربید هافنیوم به‌طور مؤثری مقاومت به اکسایش و فرسایش کامپوزیت‌ها را بهبود می‌بخشد. نمونه‌های حاوی ۸/۸ درصد مولی کاربید هافنیوم، بالاترین مقاومت به فرسایش را از خود نشان دادند که به دلیل تشکیل لایه‌ای مخلوطی از اکسیدهای HfO₂.ZrO₂ پیوسته روی سطح فرسایش شده است.

TiO₂ در مقایسه با SiO₂، در محیط‌های بسیار دما بالا، دارای پایداری بیشتری است. چرا که در دمای ۲۳۰۰ درجه سانتی‌گراد فشار تجزیه TiO₂ (حدود ۱۰^{-۱۳} پاسکال) کمتر از SiO₂ (حدود ۱۰^{-۲۱} پاسکال) است و نرخ تبخیر TiO₂ (حدود ۰/۲۳ میلی‌متر بر ثانیه)، به‌وضوح پایین‌تر از SiO₂ (حدود ۲۰۷ میلی‌متر بر ثانیه) در دمای ۲۲۲۵ درجه سانتی‌گراد است (۸).

نام‌گذاری شدند. جزئیات کامل‌تر پیرامون نحوه آماده‌سازی نمونه‌ها در مقاله مرجع (۱۱)، ارائه شده است. برای ساخت کامپوزیت‌ها، پس از توزین پودرها، فرآیند آسیاکاری به روش آسیاکاری پراثرژی به مدت ۲۰ ساعت، با نسبت گلوله به پودر ۱ به ۵ (۱:۵)، در محفظه از جنس کاربید تنگستن و گلوله‌های کاربید تنگستی، در محیط اتانول انجام شد. سپس پودرها در داخل آون در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد، برای مدت زمان ۱۲ ساعت خشک شدند. مخلوط پودری حاصل در قالب گرافیتی ریخته شد و در دمای ۲۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۵ دقیقه تحت فشار ۳۵ مگاپاسکال به روش پلاسمای جرقه‌ای، تف-جوشی شدند.

۲-۲- شناسایی و بررسی خواص

به‌منظور ارزیابی نمونه‌ها، لایه گرافیتی روی سطح نمونه‌ها برداشته شد و نمونه‌ها، برش‌کاری و پولیش شدند. چگالی نسبی نمونه‌ها، به روش ارشمیدس اندازه‌گیری شد. برای ارزیابی مقاومت به اکسایش نمونه‌ها، از روش آنالیز حرارتی افتراقی^۳ و آنالیز توزین حرارتی^۴ در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، استفاده شد. برای بررسی ریزساختار نمونه‌ها و شناسایی فاز پس از فرآیند اکسایش، به‌ترتیب از میکروسکوپ الکترونی روبشی و آنالیز تفرق اشعه ایکس استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- مطالعه ریزساختار

در شکل (۱)، تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی تمامی کامپوزیت‌های تف‌جوشی‌شده در دمای ۲۰۰۰ درجه سانتی‌گراد ارائه شده است. در ریزساختار تمامی نمونه‌ها، نواحی مختلف با رنگ‌های سیاه، خاکستری تیره و خاکستری روشن قابل تمایز هستند. با توجه به مطالعات قبلی محقق (۱۲ و ۱۳) و عدد اتمی عناصر، این نواحی به‌ترتیب متعلق به فازهای کاربید تیتانیوم، محلول جامد $(Zr_{1-x}, Hf_x)C$ و محلول جامد $(Hf_{1-x}, Zr_x)C$ هستند. در شکل (۲) نیز آنالیز نقطه‌ای این نواحی، برای

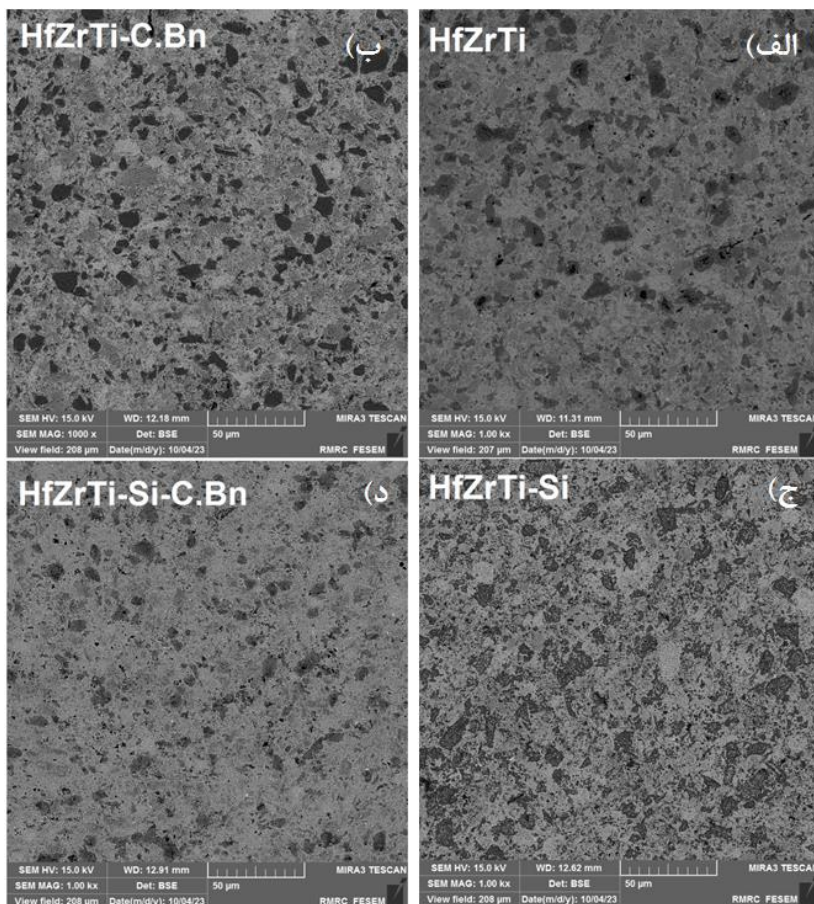
در این پژوهش، نانوکربن سیاه، به دلیل اثر مثبت آن بر حذف نالخالصی‌های اکسیدی و بهبود تف‌جوشی و سیلیسیوم به دلیل بهبود تف‌جوشی نمونه از طریق مکانیزم تشکیل فاز مایع و بهبود مقاومت به اکسایش از طریق تشکیل فازهای سیلیسایدی (۱۰)، به‌عنوان افزودنی انتخاب شدند.

در تحقیق حاضر، کامپوزیت سه‌جزیی HfC-ZrC-TiC، به‌عنوان کامپوزیت پایه انتخاب شد و اثر افزودنی‌های کربنی و فلزی بر رفتار اکسایش آن در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد مورد مطالعه قرار گرفت. براساس اطلاعات نویسندگان، تاکنون مقاله‌ای در این زمینه به چاپ نرسیده است. همچنین لازم به ذکر است که در تحقیق حاضر، نتایج بررسی‌های اکسایش در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، کامپوزیت سه‌جزیی HfC-ZrC-TiC به‌همراه افزودنی‌های سیلیسیوم و نانوکربن سیاه که نتایج مشخصه‌یابی آن قبلاً در مقاله قبلی ارائه گردیده است (۱۱)، آورده شده است.

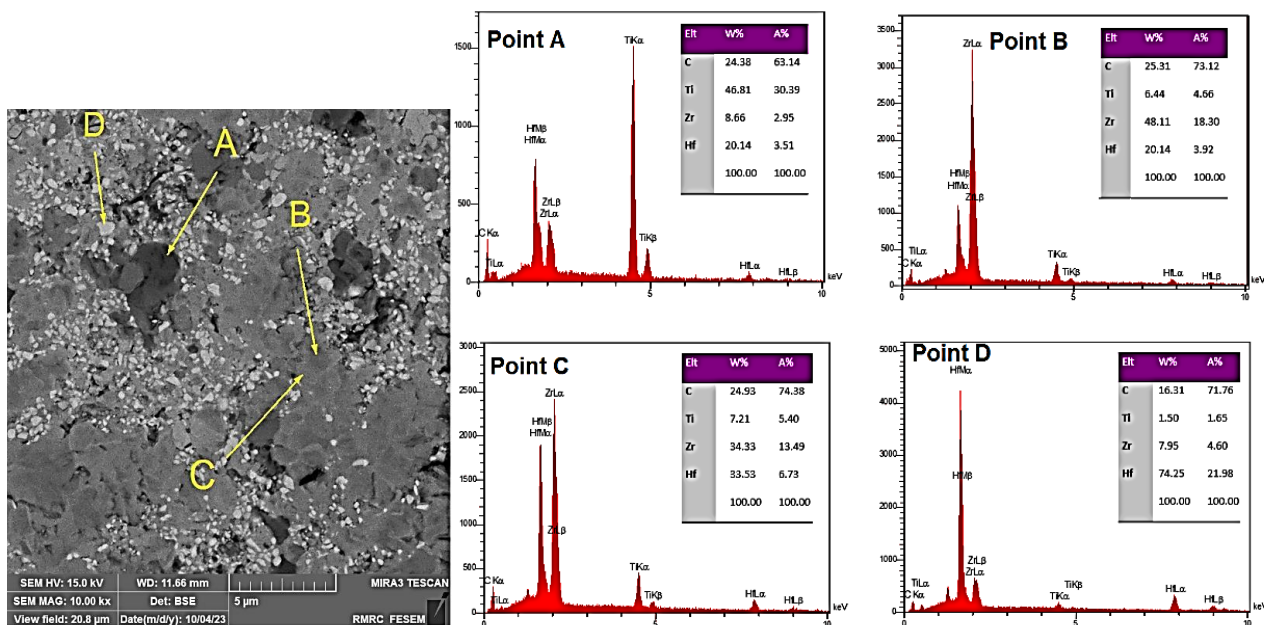
۲- مواد و روش‌ها

۲-۱- مواد و روش تهیه

در این پژوهش پودرهای اولیه کاربید هافنیوم (MSE supplier) کاربید زیرکونیوم ($LLC, >99\%$, particle size of $<1-3 \mu m$) کاربید تیتانیوم (Alfa Acer, $>99.5\%$, particle size of $20 \mu m$) تیتانیوم (Xuzhou Hongwu Nanometer Material Co.,) ($China, >98.5\%$, particle size of $<10 \mu m$) سیلیسیوم (US Research Nanomaterials, Inc., C $> 95\%$, particle size of 50 nm) و سیلیسیوم (RW silicium GmbH, Wöhlerstraße 30, 94060 Pocking, Germany, $> 97.5\%$, particle size of $0-200 \mu m$) تهیه شدند. چهار کامپوزیت با ترکیب شیمیایی HfC-TiC-ZrC، HfC-TiC-ZrC حاوی ۱۵ درصد حجمی نانوکربن سیاه، HfC-TiC-ZrC حاوی ۳ درصد وزنی سیلیسیوم و HfC-TiC-ZrC حاوی ۱۵ درصد حجمی نانوکربن سیاه و ۳ درصد وزنی سیلیسیوم که به‌ترتیب به‌صورت HfZrTi-C.B_n-Si، HfZrTi-Si، HfZrTi-C.B_n، HfZrTi



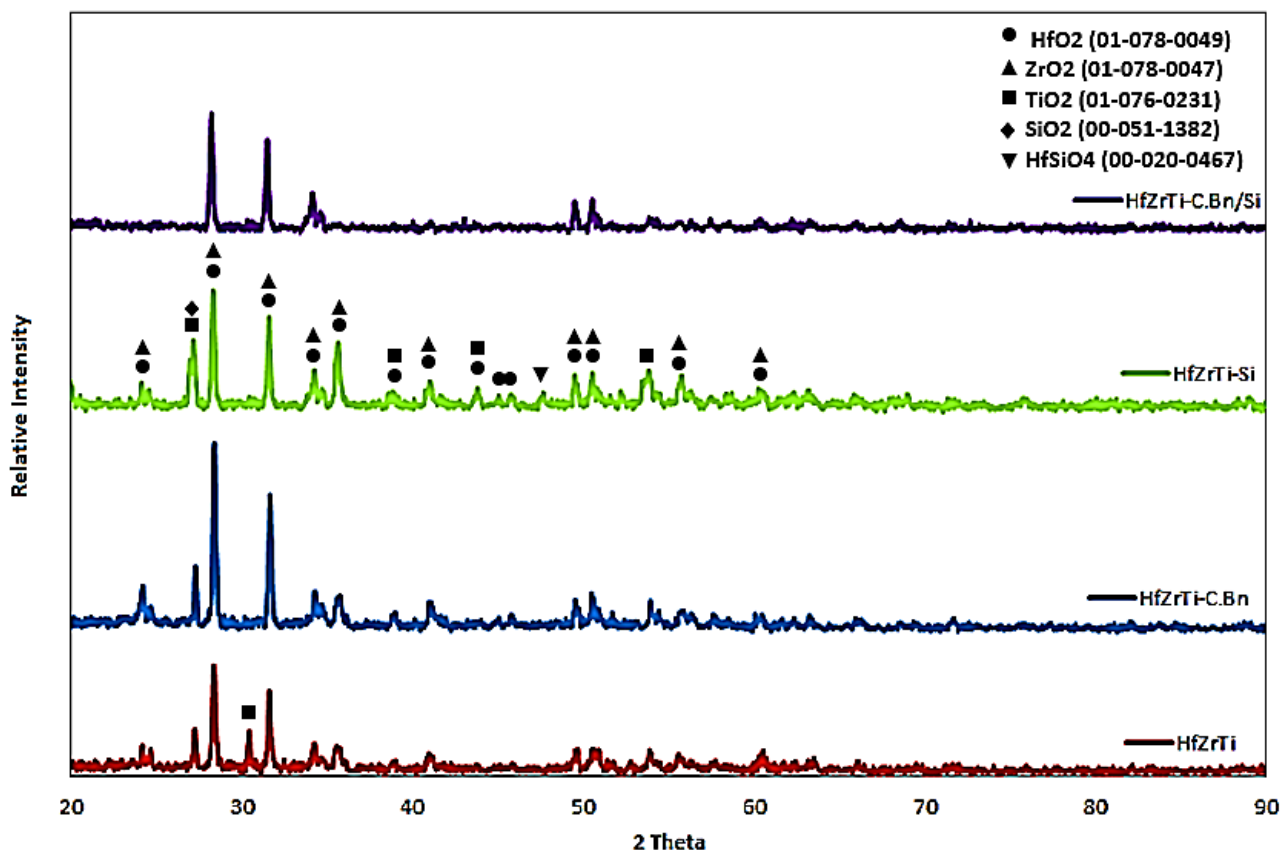
شکل ۱- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نمونه‌های تف‌جوشی شده در دمای ۲۰۰۰ °C، (الف) HfZrTi، (ب) HfZrTi-C.Bn، (ج) HfZrTi-Si و (د) HfZrTi-Si-C.Bn.



شکل ۲- تصویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نمونه HfZrTi به همراه آنالیز نقطه‌ای از نقاط A، B، C و D.

جدول ۱- مقدار چگالی نسبی نمونه‌های تفجوشی شده در ۲۰۰۰ °C

HfZrTi-C.Bn/Si	HfZrTi-Si	HfZrTi-C.Bn	HfZrTi	نمونه
۱۰۰	۱۰۰	۱۰۰	۹۹/۸	چگالی نسبی (%)



شکل ۳- الگوهای تفرق اشعه ایکس تمامی نمونه‌ها پس از اکسایش در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد.

(واکنش با ناخالصی‌های اکسیدی)، سبب بهبود تفجوشی شده‌اند.

۳-۲- مقاومت به اکسایش

در شکل (۳)، الگوهای تفرق اشعه ایکس تمامی نمونه‌ها پس از اکسایش در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۰ دقیقه ارائه شده است. در نمونه‌های HfZrTi-C.Bn و HfZrTi فازهای شناسایی شده شامل اکسید hafnium، اکسید zirconium و اکسید titanium است که به ترتیب در اثر اکسایش فازهای کاربید hafnium، کاربید zirconium و کاربید titanium طی واکنش‌های (۱) تا (۳)، تشکیل می‌شوند. بررسی‌های ترمودینامیکی انجام شده

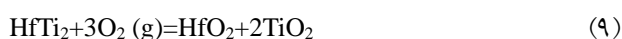
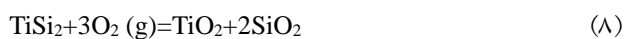
کامپوزیت HfZrTi ارائه شده است. نقطه A با رنگ سیاه دارای بیش‌ترین میزان تیتانیوم، نقاط B و C (خاکستری تیره) دارای بیش‌ترین میزان زیرکونیوم و نقطه D (خاکستری روشن) دارای بیش‌ترین میزان hafnium است. جزئیات کامل‌تر پیرامون تحلیل ریزساختار در مرجع (۱۱)، ارائه شده است.

در جدول (۱)، نتایج چگالی نسبی تمامی نمونه‌ها ارائه شده است. مشاهده می‌شود که در نمونه‌های حاوی افزودنی‌های سیلیسیوم و نانوکربن سیاه به تنهایی و باهم، چگالی نسبی کامل حاصل شده است که بیانگر اثر مثبت افزودنی فلزی سیلیسیوم و افزودنی کربنی نانوکربن سیاه بر قابلیت تفجوشی است که به ترتیب از طریق مکانیزم‌های فاز مایع و عامل واکنشگر

تیتانیوم، اکسید سیلیسیوم و $HfSiO_4$ طی واکنش‌های (۱) تا (۵) است. با توجه به شکل (۵)، درصد تغییرات وزن برای نمونه‌های HfZrTi، HfZrTi-C.Bn، HfZrTi-Si و HfZrTi-Ti، به ترتیب برابر با ۱۳/۵، ۱۶/۹، ۱۲/۹ و ۷ درصد می‌باشد. مشاهده می‌شود که افزودن نانوکربن در نمونه HfZrTi-C.Bn، در مقایسه با نمونه بدون افزودنی HfZrTi، سبب کاهش مقاومت به اکسایش می‌شود. به عبارت دیگر، نانوکربن سیاه، اثر مخرب بر مقاومت به اکسایش دارد. علت این موضوع این است که کربن در دمای پایین طی واکنش‌های (۶) و (۷) اکسید می‌شود و سبب کاهش مقاومت به اکسایش نمونه HfZrTi-C.Bn می‌شود (۱۴).



درمقابل، افزودن سیلیسیوم در نمونه HfZrTi-Si، بهبود اندک مقاومت به اکسایش را به همراه دارد. حضور سیلیسیوم در این نمونه، سبب تشکیل مقدار کمی فاز کاربید سیلیسیوم به صورت درجا، به همراه فازهای سیلیسایدی $TiSi_2$ و $HfSi_2$ ، طی فرآیند تف‌جوشی در دمای ۲۰۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌شود. این فازها طی فرآیند اکسایش در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، طی واکنش‌های (۴)، (۸) و (۹)، اکسید می‌شوند. حضور این فازهای اکسیدی سبب شده تا از نفوذ بیشتر اکسیژن جلوگیری به عمل آمده و بهبود اندک مقاومت به اکسایش را سبب شود.

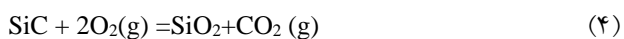


بیش‌ترین میزان مقاومت به اکسایش در نمونه حاوی سیلیسیوم و نانوکربن سیاه، به‌طور همزمان (HfZrTi-C.Bn-Si) حاصل شده است. این پدیده به دلیل واکنش میان فازهای سیلیسیوم و کربن در طی فرآیند تف‌جوشی رخ می‌دهد که منجر به تشکیل نانوکاربید سیلیسیوم می‌شود. در جریان اکسیداسیون، این فاز جدید مطابق واکنش (۴) اکسید شده و یک لایه چگال از اکسید سیلیسیوم ایجاد می‌کند که نقش مؤثری در ممانعت از اکسیداسیون نمونه دارد.

توسط نرم افزار HSC نیز انجام‌پذیری این واکنش‌ها را در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد تأیید می‌کند (با توجه به مقادیر منفی اختلاف انرژی‌های آزاد این واکنش‌ها).



در نمونه‌های HfZrTi-Si و HfZrTi-C.Bn-Si، علاوه بر فازهای اکسید هافنیوم، اکسید زیرکونیوم و اکسید تیتانیوم، فاز اکسید سیلیسیوم نیز شناسایی شده است که ناشی از اکسیدشدن فاز کاربید سیلیسیوم تشکیل‌شده به صورت درجا طی فرآیند تف‌جوشی می‌باشد (واکنش ۴).

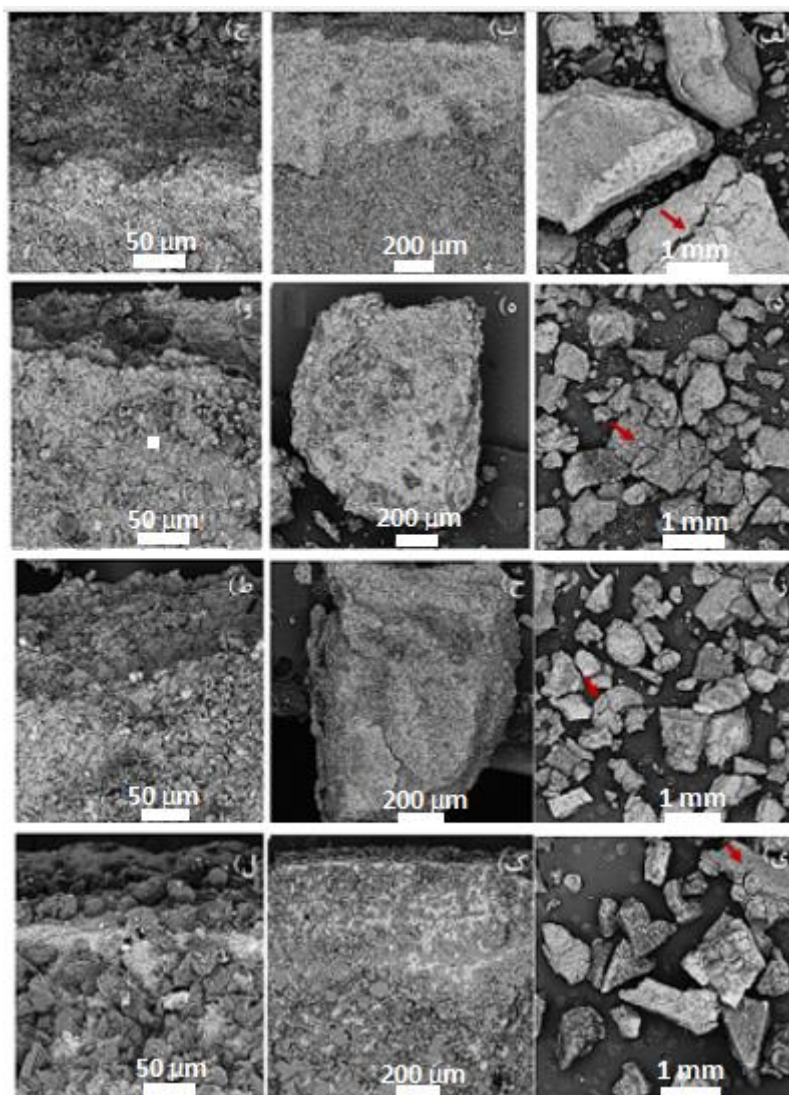


البته در نمونه HfZrTi-Si، فاز $HfSiO_4$ نیز شناسایی شده است که در اثر واکنش اکسید هافنیوم با اکسید سیلیسیوم طی واکنش (۵) ایجاد می‌شود و از نظر ترمودینامیکی نیز در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد قابل انجام است.



در شکل (۴) نیز تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی تمامی نمونه‌ها پس از اکسایش در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، در بزرگنمایی‌های مختلف، آورده شده است. مشاهده می‌شود که تمامی نمونه‌ها پس از اکسایش در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۰ دقیقه شکسته و خرد شده‌اند (شکل ۴-الف، د، ز، ی). این موضوع ناشی از اکسایش فاز کاربید زیرکونیوم و تشکیل اکسید زیرکونیوم می‌باشد؛ چراکه اکسید زیرکونیوم تشکیل‌شده هنگام سردشدن، دچار استحاله فازی شده که با تغییرات حجم همراه است. تغییرات حجم سبب ایجاد تنش در نمونه اکسیدشده و در نتیجه ایجاد ترک که با فلش قرمز در شکل (۴) مشخص شده است، نهایتاً منجر به شکست در نمونه می‌شود.

درصد تغییرات وزن برحسب دما، برای تمامی نمونه‌ها در شکل (۵) آورده شده است. طی فرآیند اکسایش، تغییرات وزن به صورت افزایشی است. دلیل این رفتار افزایشی، تشکیل فازهای اکسیدی (اکسید هافنیوم، اکسید زیرکونیوم، اکسید

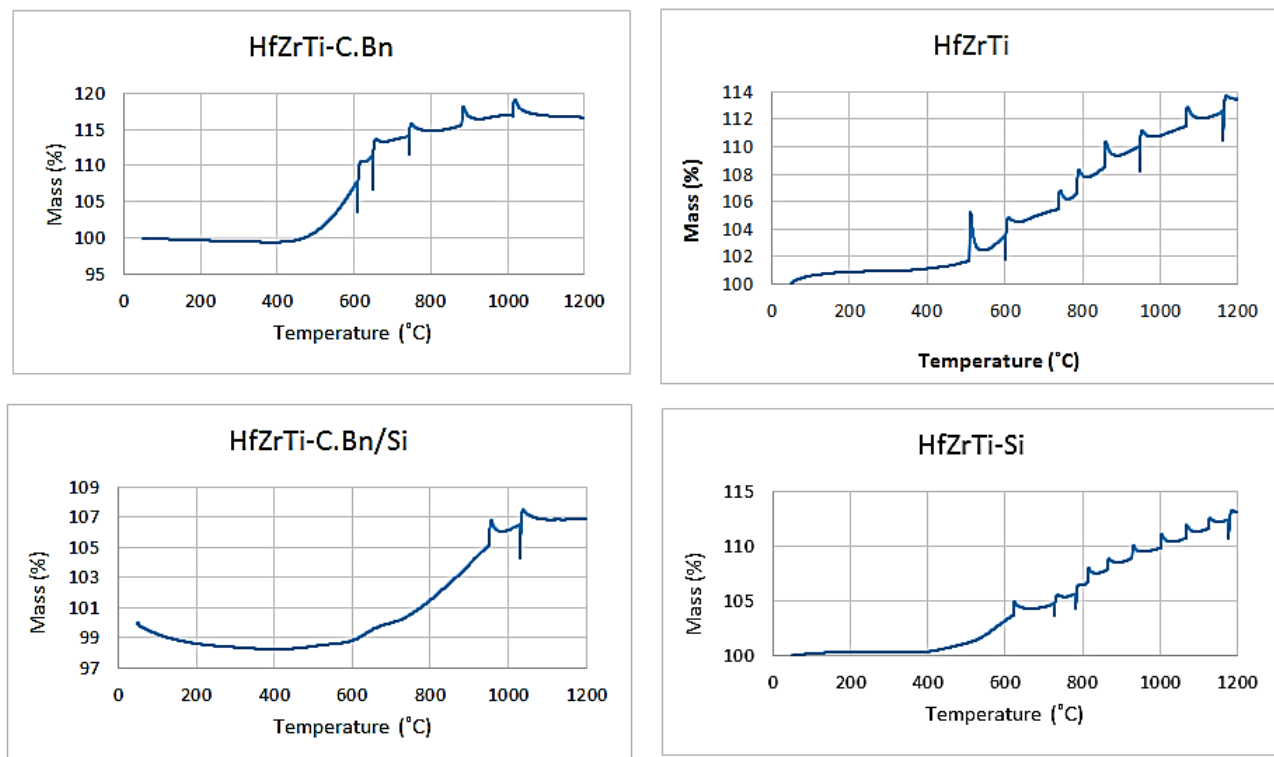


شکل ۴- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی نمونه‌ها پس از اکسایش در دمای ۲۰۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۰ دقیقه، (الف، ب) و ج) HfZrTi، (د، ه) و و) HfZrTi-C.Bn، (ز و ح) و ط) HfZrTi-Si و ی)، ک) و ل) HfZrTi-C.Bn/Si

اکسید تیتانیوم، اکسید هافنیوم و اکسید زیرکونیوم نسبت داد. همچنین، قله‌های ایجادشده در سایر دماها را می‌توان به اکسیداسیون محلول‌های جامد $C(Ti_{1-2x}Hf_xZr_x)$ ، $C(Zr_{1-2x}Hf_xTi_x)$ و $C(Hf_{1-2x}Zr_xTi_x)$ مرتبط دانست.

در شکل (۷)، آنالیز حرارتی افتراقی هر چهار نمونه آورده شده است. در هر چهار نمونه، تعدادی قله و دره مشاهده می‌شود. شروع رویدادهای حرارتی گرمازا (قله‌ها) که بیانگر تشکیل فازهای اکسیدی هستند، در نمونه‌های HfZrTi، HfZrTi-C.Bn و HfZrTi-Si، به ترتیب در

بررسی منحنی‌های تغییرات وزن نمونه‌ها با دما در شکل (۵) و مشتق آن‌ها در شکل (۶)، نشان می‌دهد که در تمامی نمونه‌ها تعداد زیادی قله به صورت افزایش و کاهش وزن وجود دارد. با توجه به اینکه فرآیند اکسیداسیون کاربیدهای تیتانیوم، هافنیوم و زیرکونیوم به ترتیب در دماهای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد (۱۴)، ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد (۱۵) و حدود ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد (۱۶) رخ می‌دهد و منجر به تشکیل پوسته‌های اکسیدی می‌شود، افزایش وزن مشاهده‌شده در محدوده دمایی ۴۰۰ تا ۸۰۰ درجه سانتی‌گراد را می‌توان به ترتیب به تشکیل پوسته‌های اکسیدی

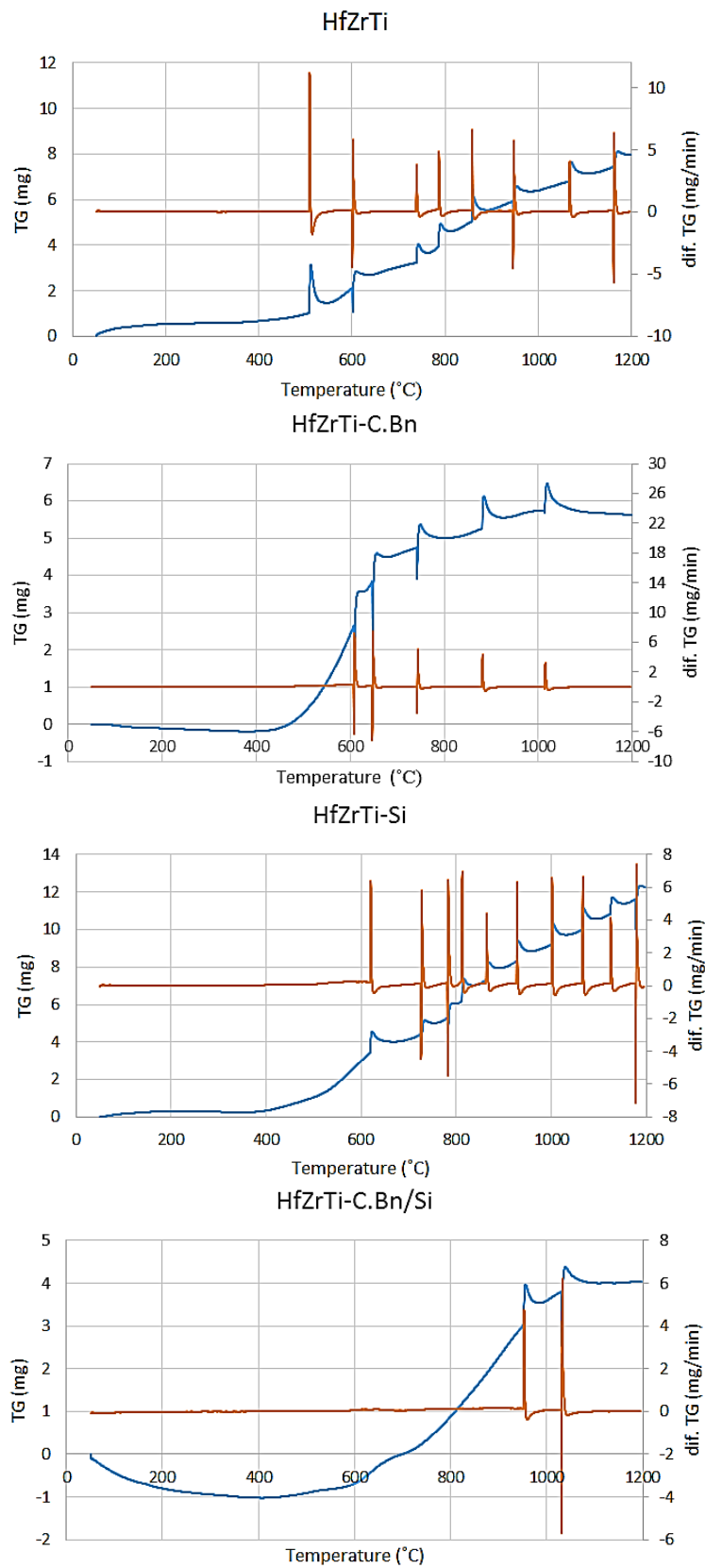


شکل ۵- منحنی‌های درصد تغییرات وزن برحسب دما تمامی نمونه‌ها طی فرآیند اکسایش.

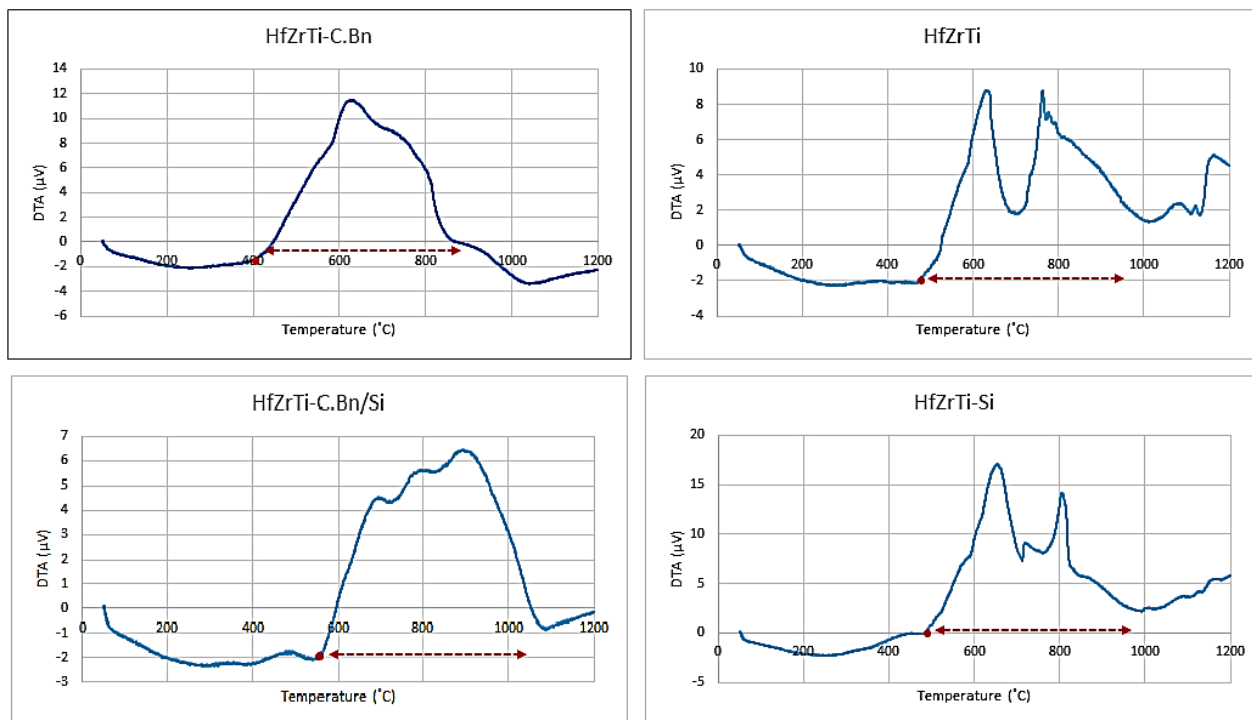
به علاوه، مقایسه منحنی‌های آنالیز حرارتی افتراقی نمونه‌ها با یکدیگر نشان می‌دهد که نمونه‌های HfZrTi-Si و HfZrTi مشابه یکدیگر و دارای تعداد زیادی قله‌های کوچک هستند. همچنین در نمونه‌های HfZrTi-C.Bn-Si و HfZrTi-C.Bn، منحنی‌ها شبیه یکدیگر بوده و دارای یک قله پهن بزرگ هستند. به نظر می‌رسد که قله‌های کوچک مشاهده شده در نمونه‌های HfZrTi و HfZrTi-Si، با یکدیگر ادغام شده و به یک قله تبدیل شده‌اند. این موضوع با خط‌چین قرمز رنگ در شکل (۷) مشخص شده است. به عبارت دیگر به نظر می‌رسد حضور نانوکربن سیاه در نمونه‌های HfZrTi-C.Bn و HfZrTi-C.Bn-Si، عامل ادغام پیک‌ها و مشاهده یک پیک در مقایسه با نمونه‌های بدون نانوکربن سیاه HfZrTi و HfZrTi-Si است. دلیل این موضوع را شاید بتوان به تسهیل تشکیل محلول جامد در نمونه‌های حاوی نانوکربن سیاه در مقایسه با نمونه‌های بدون نانوکربن سیاه نسبت داد. بررسی نتایج آزمون تفرق اشعه ایکس نمونه‌های تفجوشی شده (۱۱)، نشان می‌دهد که شدت

دماهای ۴۸۰، ۴۰۰، ۵۰۰ و ۵۸۰ درجه سانتی‌گراد رخ داده است (با نقطه قرمز رنگ در شکل مشخص شده است). این یافته نشان می‌دهد که فرآیند اکسیداسیون در نمونه‌ی حاوی نانوکربن سیاه (HfZrTi-C.Bn) سریع‌تر از سایر نمونه‌ها رخ می‌دهد. به عبارت دیگر، این نمونه کمترین مقاومت به اکسایش را دارد که با بیشترین میزان تغییرات وزن آن، در مقایسه با سایر نمونه‌ها، کاملاً همخوانی دارد. در مقابل، در نمونه‌ای که به طور همزمان حاوی نانوکربن سیاه و سیلیسیوم است (HfZrTi-C.Bn-Si)، دمای آغاز اکسیداسیون بالاترین مقدار را نشان می‌دهد که بیانگر مقاومت اکسیداسیونی برتر آن است. این موضوع نیز با کمترین میزان تغییرات وزن این نمونه، سازگاری کامل دارد.

به طور مشابه، با مقایسه میزان تغییرات وزن صورت گرفته در هر نمونه با دمای شروع فرآیند اکسایش آن، می‌توان نتیجه گرفت که هرچه فرآیند اکسایش نمونه‌ای در دمای بالاتری شروع شود، میزان تغییرات وزن آن تا دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد کمتر بوده و مقاومت به اکسایش آن بیشتر است.



شکل ۶- منحنی‌های تغییرات وزن و مشتق تغییرات وزن تمامی نمونه‌ها برحسب دما طی فرآیند اکسایش.



شکل ۷- منحنی‌های آنالیز حرارتی افتراقی تمامی نمونه‌ها برحسب دما طی فرآیند اکسایش.

به‌طور کلی، می‌توان نتیجه‌گیری کرد که حضور همزمان سیلیسیوم و نانوکربن، سبب تسهیل تشکیل محلول جامد شده و از آنجایی که تشکیل محلول جامد سبب بهبود مقاومت به اکسایش می‌شود، نهایتاً سبب شده تا بالاترین مقاومت به اکسایش در نمونه HfZrTi-C.Bn-Si حاصل شود. به‌منظور اثبات تشکیل محلول جامد در نمونه‌ها، با استفاده از الگوی‌های تفرق اشعه ایکس تمامی نمونه‌ها و استفاده از نرم‌افزار MAUD، پارامتر شبکه آن‌ها محاسبه شد که نتایج آن در مرجع (۱۱)، ارائه شده است.

۴- نتیجه‌گیری

۱- پس از فرآیند اکسیداسیون در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، در تمامی نمونه‌ها فازهای اکسید هافنیوم، اکسید زیرکونیوم و اکسید تیتانیوم شناسایی شد. علاوه بر این، در نمونه HfZrTi-Si، فازهای اکسید سیلیسیوم و HfSiO₄ و در نمونه HfZrTi-C.Bn-Si، فاز اکسید سیلیسیوم نیز مشاهده شد که ناشی از اکسید شدن کاربید سیلیسیوم است.

پیک‌های متعلق به محلول جامد در نمونه HfZrTi-C.Bn نسبت به نمونه HfZrTi و در نمونه HfZrTi-C.Bn-Si نسبت به HfZrTi-Si، بیشتر است که می‌تواند بیانگر میزان محلول جامد تشکیل شده بیشتر در نمونه‌های حاوی نانوکربن سیاه نسبت به بدون نانوکربن سیاه باشد. در پژوهش قبلی، اثر گرافن بر ریزساختار و خواص مکانیکی کامپوزیت TaC-TiC-SiC ساخته شده به روش جرقه پلاسما، مورد بررسی قرار گرفت (۱۷). نتایج نشان داد که حضور گرافن سبب بهبود تف‌جوشی و تسهیل تشکیل محلول جامد می‌شود که با نتایج تحقیق حاضر سازگاری دارد.

از این‌رو، به نظر می‌رسد که در نمونه‌های HfZrTi-C.Bn و HfZrTi-C.Bn-Si، به دلیل تشکیل محلول جامد بیشتر و با توجه به اینکه هر فازی دارای دمای اکسایش مختص به خود است، سبب شده تا تعداد قله‌های مشاهده شده در نمونه‌های HfZrTi-Si و HfZrTi، با یکدیگر ادغام شده و به‌صورت یک قله مشاهده شوند.

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.

سهم نویسندگان

شاهرخ ملایی هزاروندی: جمع‌آوری داده‌ها، اعتبارسنجی نتایج. **زهره بلک:** طراحی و ایده‌پردازی مطالعه، نوشتن مقاله، مدیریت منابع، راهنمایی پروژه.

۲- بررسی تغییرات وزنی نمونه‌ها در طی اکسیداسیون تا دمای ۱۲۰۰ درجه سانتی‌گراد نشان داد که میزان تغییرات وزنی نمونه‌های HfZrTi، HfZrTi-C.Bn، HfZrTi-Si و HfZrTi-C.Bn-Si به ترتیب ۱۳.۵، ۱۶.۹، ۱۲.۹ و ۷ درصد است. بر این اساس، نمونه HfZrTi-C.Bn-Si بیشترین مقاومت به اکسایش و نمونه HfZrTi-C.Bn کمترین مقاومت را نشان می‌دهد.

۳- نتایج نشان داد که افزودن نانوکربن سیاه به‌تنهایی تأثیر مخربی بر مقاومت به اکسایش دارد، درحالی‌که ترکیب آن با سیلیسیوم به‌طور قابل‌توجهی مقاومت به اکسایش را بهبود می‌بخشد.

۴- بیشترین و کمترین دمای آغاز اکسیداسیون، به ترتیب ۵۸۰ درجه سانتی‌گراد در نمونه HfZrTi-C.Bn-Si و ۴۰۰ درجه سانتی‌گراد در نمونه HfZrTi-C.Bn ثبت شد که این روند، ارتباط مستقیم آن با مقاومت به اکسایش را تأیید می‌کند.

واژه‌نامه

1. ultra high temperature ceramics (UHTCs)
2. polymer injection and pyrolysis (PIP)
3. differential thermal analysis (DTA)
4. thermal gravimetry analysis (TGA)

مراجع

1. Paul A, Jayaseelan DD, Venugopal S, Zapata-Solvas E, Binner JGP, Vaidhyanathan B, et al. UHTC Composites for Hypersonic Applications. *Am Ceram Soc Bull.* 2012;91(1):22-29.
2. Wuchina E, Opeka M, Fahrenholtz WG, Talmy IG. UHTCs: Ultra-High Temperature Ceramic Materials for Extreme Environment Applications. *Scr Mater.* 2007;16:112-143.
3. Opeka M, Wuchina EJ, Zaykoski JA, Causey SJ. Mechanical, Thermal, and Oxidation Properties of Refractory Hafnium and zirconium Compounds. *J Eur Ceram.* 1999;19(13-14):2405-2414. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00129-6](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00129-6)
4. Shi X-H, Zhu J -L, Liu L, Li H-J, Hu X-J, Li M-Y, et al. Ablation resistance of SiC-ZrC coating prepared by a simple two-step method on carbon fiber reinforced composites. *Corros Sci.* 2014;88:49-55. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.07.014>
5. Yan C, Zhang C, Cao Y, Wang Y. Effects of SiC/HfC ratios on the ablation and mechanical properties of 3D Cf/HfC-SiC composites. *J Eur Ceram.* 2017;37(6):2343-2351. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.01.017>
6. Xiang L, Fan X, Shi L, Yin X, Zhang L. Effect of interlayer on the ablation properties of laminated HfC-SiC ceramics under oxyacetylene torch. *Corros Sci.* 2015; 93:172-179. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.01.021>
7. Fu YQ, Zhang J, Chen GH, Li T. Radially one-dimensional hafnium carbide-carbon/carbon networks composites for ultra-high temperature ablation-resistance. *Corros Sci.* 2021;185:109443. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2021.109443>
8. Jiachen L, Junshuai YZ, Tao L, Xiaofei Z, Gai W. Sealing role of Ti-rich phase in HfC-ZrC-TiC coating for C/C composites during ablation above 2100 °C. *Corros Sci.* 2022;205(15),110474. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110474>
9. Chen Y, Xiang X, Chang YX, Peng Z, Tian T, Zeng Y. Microstructure, thermophysical properties, and ablation resistance of C/HfC-ZrC-SiC composites. *Ceram Int.* 2019;45(4):4685-4691. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.11.160>
10. Balak Z, Zakeri M, Rahimpour MR, Salahi E, Azizieh M, Kafashan H. Investigation of effective parameters on densification of ZrB2-SiC based composites using

- taguchi method. *Adv Ceram Prog.* 2016;2(5):7-15. <https://doi.org/10.30501/acp.2016.90835>
11. Malae Hezarvandi S, Balak Z, Heydari A. Fabrication and characterization of HfCZrCTiC composites: role of carbonaceous and metallic additives. *J Korean Ceram Soc.* 2024;61:1263–1277. <https://doi.org/10.1007/s43207-024-00444-3>
 12. Balak Z, Zakeri M. Effect of HfB₂ on microstructure and mechanical properties of ZrB₂-SiC-based composites. *Int J Refract Met Hard Mater.* 2016;54:127-135. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2015.07.011>
 13. Balak Z, Azizieh M. Oxidation of ZrB₂-SiC composites at 1600 °C: effect of carbides, borides, silicides, and chopped carbon fiber. *Adv Ceram Prog.* 2018;4:18-23. <https://doi.org/10.30501/acp.2018.90829>
 14. Shimada S. A thermoanalytical study of oxidation of TiC by simultaneous TGA-DTA-MS analysis. *J Mater Sci.* 1996;31:673-677. <https://doi.org/10.1007/BF00367884>
 15. Zhang C, Boesl B, Agarwal A. Thermal Analysis of Tantalum Carbide-Hafnium Carbide Solid Solutions from Room Temperature to 1400 °C. *Coat.* 2017; 7(8):111. <https://doi.org/10.3390/coatings7080111>
 16. Hanifi A, Balak Z. Effect of Microstructure, Chemical Composition, and Open Porosity on Oxidation Resistance of ZrB₂-Based Composites. *Adv Ceram Prog.* 2020;6(4): 37-44. <https://doi.org/10.30501/acp.2020.204582.1043>
 17. Shaker Hashem Al-Habib D, Balak Z, Shahedi Asl M. Spark plasma sinterability of TaC-based composites co-doped with SiC, TiC and graphene. *Diam Relat Mater.* 2022;130 :109496. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109496>