



Investigating the ZrC Effect on the Oxidation Resistance of ZrB₂-SiC Composite

Mohsen Ghasilzade Jarvand and Zohre Balak* 

Department of Materials Science and Engineering, Ahv.C., Islamic Azad University, Ahvaz, Iran

* Corresponding author, Email: zbalak@iau.ac.ir

(Received: 25 May 2025; Revised: 10 August 2025; Accepted: 10 August 2025; Available online: 28 October 2025)

ABSTRACT

Introduction and Objectives: ZrB₂-SiC composites are used in various fields such as aerospace industry and aviation due to their prominent properties, including high melting points. The aim of this research is to investigate the effect of adding zirconium carbide on the oxidation resistance of the composite at 1400 °C.

Materials and Methods: In this research, in order to investigate the effect of the amount of zirconium carbide on the oxidation resistance of ZrB₂-SiC composite, three composites containing 4, 8, and 12 vol.% zirconium carbide were sintered at 1800 °C for 9 min under pressure of 30 MPa using the spark plasma sintering (SPS) method. The oxidation test was performed by placing the samples in a box furnace at 1400 °C for 1, 2, 3, 5, 6, 7, 10, 15, and 18 h in air atmosphere. Weight changes were measured and recorded before and after the oxidation test to evaluate the oxidation resistance of the samples. The microstructural examinations and chemical composition analysis were performed using a field emission scanning electron microscope equipped with an energy-dispersive X-ray spectroscopy system.

Results: It was found that the presence of zirconium carbide decreases the oxidation resistance. In addition, the graph of weight changes revealed that the oxidation mechanism of the composites was controlled by diffusion and followed a parabolic trend.

Conclusion: It was concluded that the rate of oxygen diffusion is the key and main parameter in the oxidation of this composite during the oxidation process.

Keywords: ZrB₂-SiC, Oxidation resistance, Zirconium carbide, Microstructure.

How to Cite: Ghasilzade Jarvand M, Balak Z. Investigating the ZrC effect on the oxidation resistance of ZrB₂-SiC composite. J Adv Mater Eng. 2026;45(1):49–62. <https://doi.org/10.47176/jame.45.1.1133>

Copyright © 2026 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 تأثیر میزان کاربید زیرکونیوم بر مقاومت به اکسیداسیون کامپوزیت ZrB₂-SiC

محسن فصیلزاده جاروند و زهره بلک*

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

* نویسنده مسئول، پست الکترونیکی: zbalak@iau.ac.ir

(دریافت: ۱۴۰۴/۳/۴، بازنگری: ۱۴۰۴/۵/۱۹، پذیرش: ۱۴۰۴/۵/۱۹، انتشار: ۱۴۰۴/۸/۶)

چکیده

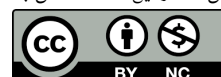
مقدمه و اهداف: کامپوزیت‌های ZrB₂-SiC به دلیل خصوصیات برجسته‌ای که دارند از جمله نقطه ذوب بالا، در زمینه‌های مختلفی مانند صنعت فضایی و هواپیماسازی استفاده می‌شوند. هدف از این تحقیق بررسی اثر افزودن کاربید زیرکونیوم بر مقاومت به اکسیداسیون این کامپوزیت در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد است.

مواد و روش‌ها: در این تحقیق، به منظور بررسی تأثیر میزان کاربید زیرکونیوم بر مقاومت به اکسیداسیون کامپوزیت ZrB₂-SiC، سه کامپوزیت با مقادیر ۴، ۸ و ۱۲ درصد حجمی کاربید زیرکونیوم در دمای ۱۸۰۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۹ دقیقه و فشار ۳۰ مگاپاسکال به روش تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای، تف‌جوشی شدند. آزمون مقاومت به اکسیداسیون، با قرارگیری نمونه‌ها در یک کوره جعبه‌ای در دمای ۱۴۰۰ درجه سانتی‌گراد، برای مدت زمان‌های ۱، ۲، ۳، ۵، ۶، ۷، ۱۰، و ۱۸ ساعت در اتمسفر هوا، انجام شد. برای ارزیابی مقاومت به اکسیداسیون نمونه‌ها، از روش تغییرات وزن نمونه قبل و بعد از اکسیدشدن استفاده شد. هم‌چنین بررسی‌های ریزساختاری و ترکیب شیمیایی با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مجهز به طیف‌سنج توزیع انرژی پرتو ایکس انجام شد.

یافته‌ها: مشخص شد که حضور کاربید زیرکونیوم، سبب کاهش میزان مقاومت به اکسیداسیون می‌شود. هم‌چنین، نمودار تغییرات وزن نشان داد که سازوکار اکسیداسیون این کامپوزیت‌ها، قابل کنترل با نفوذ و به صورت سهموی است.

نتیجه‌گیری: نتیجه‌گیری شد که طی فرآیند اکسیداسیون، سرعت نفوذ اکسیژن پارامتر کلیدی و اصلی در اکسیداسیون این کامپوزیت است.

واژه‌های کلیدی: ZrB₂-SiC، مقاومت به اکسیداسیون، کاربید زیرکونیوم، ریزساختار.



۱- مقدمه

دی بورایدها، کاربیدها و نیتrideهای فلزات واسطه، به دلیل داشتن نقطه ذوب بالا، تحت عنوان سرامیک های فوق دما بالا^۱ شناخته می شوند (۴-۱). این مواد برای به کارگیری در محیط های بحرانی، مانند لبه های پیشران وسایل نقلیه مافوق صوت و یا در اجزای پیشرانه موشک طراحی شده اند. در سال های اخیر، توجه محققین برای مطالعه UHTCs به دلیل قابلیت های دما بالای آنها افزایش یافته است. برای حفظ یکپارچگی ساختاری UHTCs در حین سرویس دهی، مقاومت در برابر اکسیداسیون این سرامیک ها ارجح است. دی بورایدهای فلزات واسطه مانند هافنیم و زیرکونیوم، ثابت کرده اند که تا به امروز جزء بهترین انتخاب در مواد UHTC هستند (۵).

اکسیداسیون ZrB_2 و سرامیک های پایه ZrB_2 ، توسط تعدادی از محققان مطالعه شده است (۹-۶). هنگام قرارگیری ZrB_2 در معرض هوا، به طور استوکیومتری اکسید می شود و ZrO_2 و B_2O_3 (I) را تشکیل می دهد. B_2O_3 (I) مانعی موثر در نفوذ اکسیژن است که منجر به رفتار اکسیداسیون فعال با سینتیک افزایش جرم سهموی می شود. تبخیر سریع B_2O_3 (I) در دمای بالاتر از $1100^\circ C$ ، اثر مانع نفوذی را کاهش می دهد، زیرا ZrO_2 دارای یک ساختار متخلخل است و ZrB_2 پایه را از اکسیداسیون بیشتر محافظت نمی کند. از آنجایی که میزان تبخیر B_2O_3 (I) قابل مقایسه با سرعت تشکیل B_2O_3 (I) است، بین دمای $1100^\circ C$ و $1400^\circ C$ ، سینتیک خطی مشاهده شده است. در این رژیم دمایی، میزان کلی تغییر جرم، ترکیبی از افزایش جرم به علت اکسیداسیون و از دست دادن جرم ناشی از تبخیر B_2O_3 (I) است (۱۰ و ۱۱). از آنجاکه نرخ تبخیر B_2O_3 (I) نسبت به نرخ تشکیل آن سریع تر است، در دمای بالاتر از حدود $1400^\circ C$ ، ZrB_2 سینتیک افزایش جرم خطی (اکسیداسیون فعال اما ورقه اکسید غیرمحافظ ZrO_2) نشان می دهد (۱۲).

به منظور رفع این مشکل، اضافه کردن فاز دوم، توسط محققین مورد بررسی قرار گرفته است. معرفی فاز دوم، مانند $MoSi_2$ و SiC با تشکیل لایه محافظ شیشه سیلیکا روی سطح

هنگام قرارگیری در معرض هوا با دمای بالا، به طور قابل توجهی مقاومت در برابر اکسیداسیون سرامیک را بهبود می بخشد (۱۳ و ۱۴). کامپوزیت های سرامیکی ZrB_2-SiC به عنوان امیدواربخش ترین ماده، با توجه به چگالی پایین آن برای سیستم حفاظت حرارتی^۲ وسایل ورود مجدد استفاده شد. همچنین، سرامیک ZrB_2-SiC کاملاً چگال، با افزودن ماده افزودنی ZrC با پرس گرم یا تفجوشی پلاسمای جرقه ای حاصل شد. این سرامیک های تفجوشی شده، استحکام خمشی بالا، چقرمگی شکست بالا و مقاومت به فرسایش یا تبدیل بهتری نسبت به کامپوزیت های ZrB_2-SiC در محیط قوس جت نشان دادند (۱۵ و ۱۶).

علیرضا رضایی و همکاران (۱۷)، تأثیر افزودن گرافیت بر اکسیداسیون کامپوزیت ZrB_2-SiC در هوا در دمای $1500^\circ C$ را مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که قرار گرفتن ZrB_2-SiC در معرض هوا در $1500^\circ C$ ، به تشکیل ساختار سطحی لایه-ای منجر می شود که متشکل از چهار لایه است: (۱) یک لایه پیوسته غنی از SiO_2 روی سطح، (۲) لایه ZrO_2 و SiO_2 آمورف، (۳) لایه اکسید شده جزئی که تهی از SiC است و (۴) ZrB_2-SiC واکنش نداده. مدل ترمودینامیکی، با استفاده از نمودار نوسانات ZrB_2 و SiC ، برای توضیح پیشرفت ساختار لایه ای و لایه تهی از SiC استفاده شد. افزودن گرافیت به ZrB_2-SiC ، ممکن است روی تشکیل لایه تهی از SiC در زیر ورقه خارجی غنی از SiO_2 تأثیر بگذارد.

اکسیداسیون همدمای سرامیک $ZrB_2-SiC-ZrC$ شامل ۲۰ درصد حجمی ZrB_2 و ۶ درصد حجمی SiC (20- ZrB_2) ZrC (6 vol.%) SiC (vol.%)، در دمای ثابت $1500 \pm 100^\circ C$ و در هوای استاتیک، توسط محققین مورد بررسی قرار گرفت (۱۸). ریزساختار سطح و مقطع شکست نمونه های اکسید شده با SEM مطالعه شد. تغییرات وزن به سطح واحد و زمان اکسیداسیون در مراحل مختلف فرآیند اکسیداسیون، با سیستم OriginPro اندازه گیری شد و یک مدل ریاضی برای تفسیر رفتار اکسیداسیون سرامیک $ZrB_2-SiC-ZrC$ در دمای $1600^\circ C$ ارائه شد.

گوا و همکاران (۱۹)، گزارش داده‌اند که در ساختار اکسید ZrB_2 -SiC، با افزودن ۱۵ درصد حجمی ZrC در دمای $1500^{\circ}C$ (ZSZ)، یک لایه ZrO_2 با حفرات بزرگ مشاهده شده است. این لایه به‌طور موثر نمی‌تواند مانع از نفوذ اکسیژن، در مقایسه با لایه شیشه‌ای بوروسیلیکات بر سطح ZrB_2 -SiC شود (۲۲-۲۰). در دو مطالعه جداگانه، وو و همکاران (۲۳) و وانگ و همکاران (۲۴)، رفتار اکسیداسیون ZrB_2 -SiC حاوی ۶ درصد حجمی ZrC را به‌ترتیب در دماهای $1600^{\circ}C$ و $1750^{\circ}C$ مورد بررسی قرار دادند. ساختار لایه‌لایه شامل یک لایه شیشه‌ای غنی از SiO_2 ، یک لایه نازک از ذرات ZrO_2 - SiO_2 و یک لایه تهی‌شده از SiC حاوی ZrO_2 و ZrB_2 مشاهده شد. بررسی سینتیک اکسیداسیون ترکیب ZrB_2 -SiC حاوی ۴۰ درصد حجمی ZrC در دمای $1500^{\circ}C$ -۱۲۰۰، نشان داد که واکنش اکسیداسیون زیر دمای $1200^{\circ}C$ کنترل می‌شود؛ در دمای بالای $1300^{\circ}C$ سازوکار اکسیداسیون از نوع نفوذی است. میزان ZrC عامل مهم در سینتیک اکسیداسیون و ساختار رسوبات اکسیدی در سرامیک ZSZ است (۲۵).

در پژوهشی دیگر، سرامیک‌های فیبری SiC_w/ZrB_2 -SiC (FZS) و BN/ZrB_2 -SiC (FZN)، به روش پرس گرم متراکم شدند. خواص مکانیکی و رفتار اکسیداسیون این دو سرامیک در دمای اتاق، بررسی و مقایسه شد. نتایج نشان داد که پس از پنج ساعت اکسیداسیون، سرامیک FZS استحکام خمشی بالایی در حفظ استحکام از خود نشان داد که به دلیل تشکیل فاز شیشه‌ای SiO_2 با ویسکوزیته زیاد در لایه میانی SiC_w در دمای $1500^{\circ}C$ است که ترک‌های سطحی را پر کرده و یک لایه محافظ متراکم ایجاد می‌کند که از اکسیداسیون بیشتر جلوگیری می‌کند (۲۶).

بررسی خواص ترمومکانیکی سرامیک‌های ZrB_2 -SiC تقویت‌شده با لایه‌های منظم گرافیت، مشابه کامپوزیت‌های تقویت‌شده با فیبر کربن کوتاه است و رفتار اکسیداسیون آن‌ها بهتر بوده و لایه اکسیدی نازک‌تری (۴۴ میکرومتر) در دمای $1500^{\circ}C$ (بدون لایه میانی متخلخل معمول در کامپوزیت‌های فیبر بلند) دارند. این ویژگی‌ها به همراه رسانایی حرارتی و الکتریکی بالا و همچنین مقاومت اکسیداسیون خوب، این مواد را برای

کاربردهای پایدار در دماهای بالا بسیار مناسب می‌کند (۲۷). در مطالعه دیگری، سرامیک‌های لایه‌ای ZrB_2 -SiC/ SiC_w ، با روش قالب‌گیری نواری و پرس داغ ساخته شدند و رفتار اکسیداسیون آن‌ها در دمای $1500^{\circ}C$ بررسی شد. استحکام خمشی این سرامیک‌ها در دمای اتاق 607 مگاپاسکال است که پس از ۱۰ ساعت اکسیداسیون، استحکام خمشی به 510 مگاپاسکال کاهش یافت که به دلیل تشکیل لایه شیشه‌ای متراکم SiO_2 روی سطح و جلوگیری از اکسیداسیون داخلی مواد است (۲۸).

در پژوهش قبلی ما (۲۸)، اثر افزودن نانوکربن بلک و سیلیکون بر مقاومت اکسیداسیونی کامپوزیت HfC-ZrC-TiC در دمای بالا بررسی شده است. نتایج نشان داد که ترکیب این افزودنی‌ها، موجب تشکیل لایه‌های محافظتی پایدار و کاهش نرخ اکسیداسیون در دمای $1200^{\circ}C$ می‌شود که نقش مهمی در افزایش دوام این کامپوزیت‌ها در کاربردهای دمای بالا دارد (۴).

در دیگر پژوهش قبلی ما (۲۹)، به بررسی پارامترهای تف‌جوشی پلاسما جرقه‌ای^۳ (دما، زمان و فشار) بر مقاومت به اکسیداسیون کامپوزیت‌های ZrB_2 -SiC و اثر کاربید زیرکونیوم بر میزان تغییرات وزن نسبی آن در دمای $1400^{\circ}C$ پرداخته شده است. افزایش زمان و دمای فرآیند SPS، منجر به کاهش مقاومت اکسیداسیون نمونه‌ها گردید. این پدیده، به رشد شدید دانه‌ها با افزایش دما و زمان تف‌جوشی (حتی با وجود چگالی بهتر نمونه‌ها) نسبت داده شد. مشخص شد که فشار، تأثیر چندانی بر مقاومت به اکسیداسیون ندارد. همچنین، افزایش مقدار ZrC تأثیر مثبتی بر مقاومت اکسیداسیون نمونه‌ها نداشت، زیرا این فاز خود در دماهای پایین دچار اکسیداسیون می‌شود.

هدف این پژوهش، بررسی اثر میزان کاربید زیرکونیوم بر مقاومت به اکسیداسیون کامپوزیت ZrB_2 -SiC، مطالعه لایه‌های اکسیدی تشکیل‌شده و ضخامت آن‌ها و تعیین سازوکار اکسیداسیون است. براسا مطالعات نویسندگان، تاکنون رفتار اکسیداسیون کامپوزیت ZrB_2 -SiC-ZrC حاوی ۴، ۸ و ۱۲ درصد حجمی کاربید زیرکونیوم که به روش تف‌جوشی پلاسمای

جدول ۱- مشخصات پودرهای اولیه

نوع پودر	متوسط اندازه دانه/قطر μm	شرکت سازنده
ZrB ₂	۲۰	Northwest Institute for Non-Ferrous Metal Research, China, 99.9% Purity
ZrC	۲۵	Northwest Institute for Non-Ferrous Metal Research, China, 98.7% purity
SiC	۲۵	Northwest Institute for Non-Ferrous Metal Research, China, 98.7% Purity

شد. ضخامت لایه اکسیداسیون، با استفاده از تصاویر FESEM و نرم افزار ImageJ اندازه گیری شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی های ریزساختاری

به منظور بررسی ریزساختاری و شناسایی فازهای موجود در ریزساختار، از آنالیز نقطه ای استفاده شد که در شکل (۱) ارائه شده است. با توجه به آنالیزهای نقطه ای، مشخص است که دانه های سیاه رنگ در نزدیکی سطح قطعه (ناحیه اکسید شده)، ترکیبی از بور، کربن و سیلیسیم و در قسمت اکسید نشده، کاربید سیلیسیم، دانه های خاکستری دی بوراید زیرکونیوم و لایه سیاه رنگ تشکیل شده روی سطح قطعه SiO₂ می باشند.

۳-۲- اثر کاربید زیرکونیوم

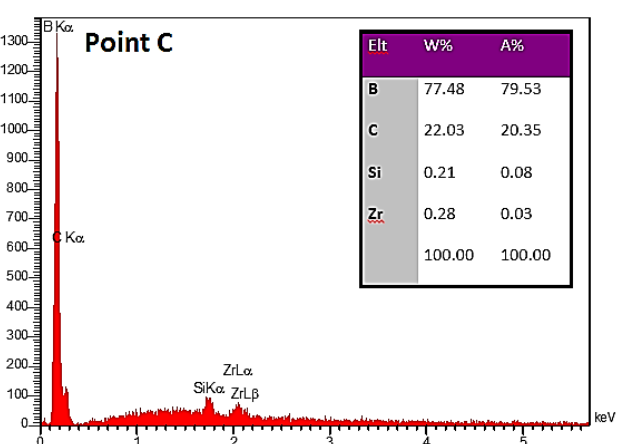
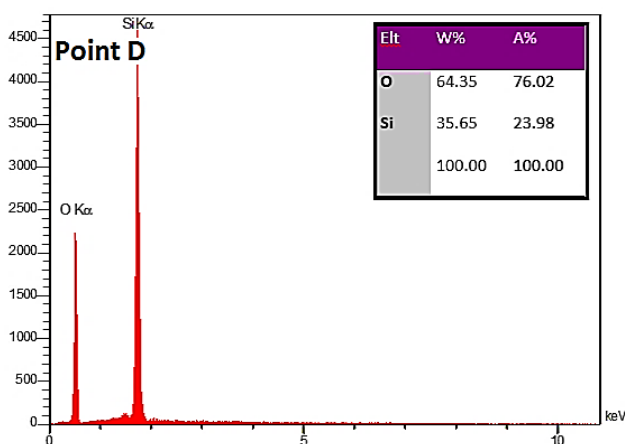
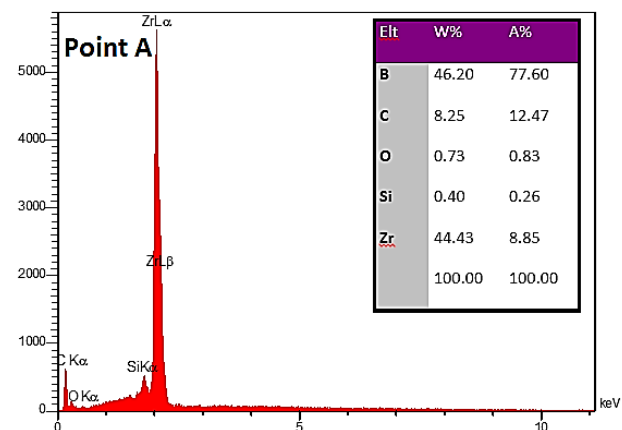
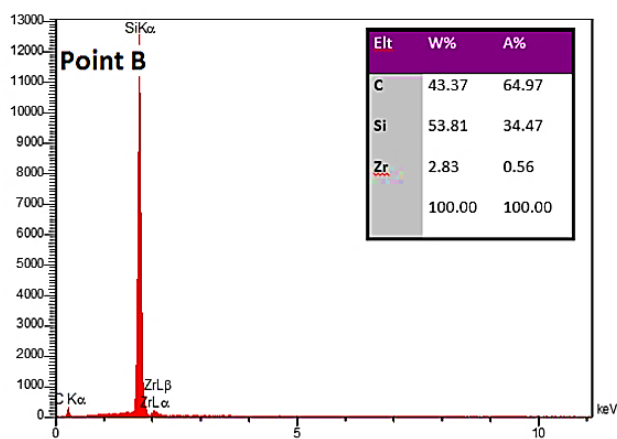
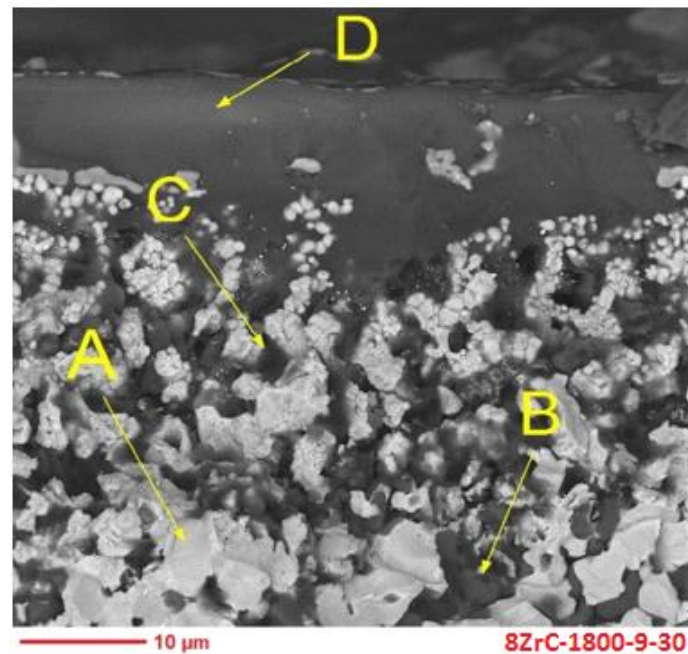
شکل (۲)، نمودار تغییرات وزن و ضخامت لایه اکسید شده که با استفاده از تصاویر FESEM ارائه شده در شکل (۳) اندازه گیری شده است را برحسب میزان ZrC در کامپوزیت ZrB₂-30vol%SiC تفجوشی شده تحت دمای ۱۸۰۰ درجه سانتی گراد برای زمان نه دقیقه تحت فشار ۳۰ مگاپاسکال و پس اکسیداسیون به مدت ۱۸ ساعت در دمای ۱۴۰۰ °C نشان می دهد. مشاهده می شود که حضور افزودنی ZrC و افزایش آن، سبب افزایش تغییرات وزن و به عبارت دیگر کاهش مقاومت به اکسیداسیون می شود.

درواقع سطح نمونه هنگام قرارگیری در معرض هوا با دمای بالا اکسید می شود (۲۴ و ۳۰). برای مثال، ZrB₂ به ZrO₂ و B₂O₃ در دمای بالاتر از ۸۰۰ °C SiC به SiO₂ و CO₂ در دمای بالاتر

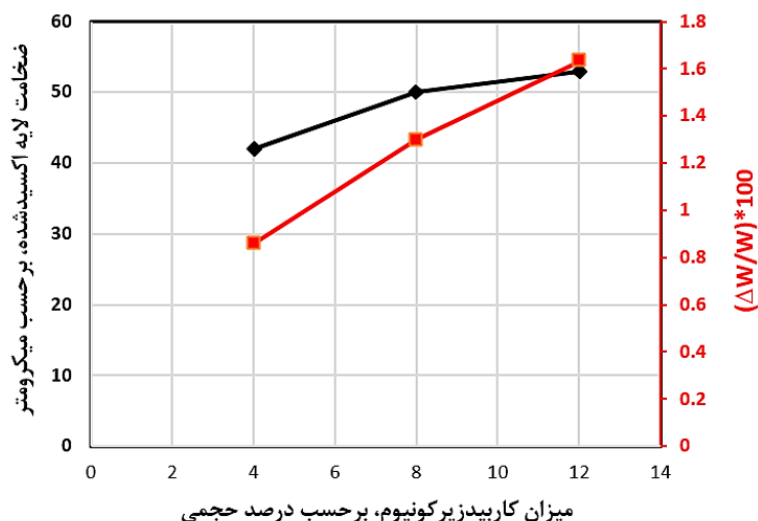
جرقه ای ساخته شده و در دمای ۱۴۰۰ °C برای زمان های ۱، ۲، ۳، ۵، ۶، ۷، ۱۰، ۱۵ و ۱۸ ساعت در اتمسفر هوا قرار گرفته است، مورد مطالعه قرار نگرفته؛ موضوعی که نوآوری اصلی این پژوهش محسوب می شود.

۲- مواد و روش تحقیق

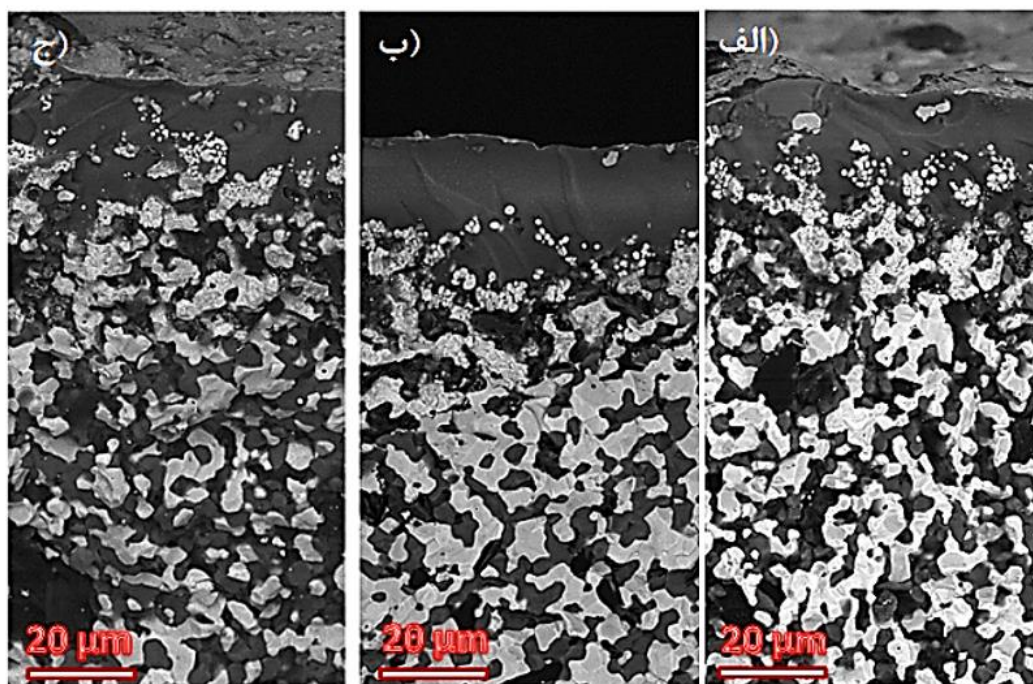
در این پژوهش، ابتدا پودرهای اولیه ZrB₂، SiC و ZrC تهیه شدند. مشخصات پودرهای اولیه در جدول (۱) آورده شده است. سپس به منظور بررسی تأثیر میزان کاربید زیرکونیوم بر مقاومت به اکسیداسیون کامپوزیت های ZrB₂-30 vol%SiC سه کامپوزیت با مقادیر مختلف کاربید زیرکونیوم (۴، ۸ و ۱۲ درصد حجمی) به صورت ZrC-4 vol% SiC-30 vol% ZrB₂ (ZS4Z)، ZrC-8 vol% SiC-30 vol% ZrB₂ (ZS8Z)، ZrC-12 vol% SiC-30 vol% ZrB₂ (ZS12Z)، با استفاده از روش تفجوشی پلاسمای جرقه ای در دمای ۱۸۰۰ °C، زمان نگهداری نه دقیقه و فشار ۳۰ مگاپاسکال تفجوشی شدند. برای محاسبه میزان گرم لازم از هر ماده اولیه براساس درصد حجمی آن ها، از قانون اختلاط کامپوزیت ها استفاده شد. مقادیر انتخاب شده، براساس مطالعات مقالات و پژوهش های قبلی انجام شد. برای انجام آزمون اکسیداسیون، نمونه ها برای مدت زمان های ۱، ۲، ۳، ۵، ۶، ۷، ۱۰ و ۱۸ ساعت در اتمسفر هوا، در دمای ۱۴۰۰ °C، درون کوره جعبه ای در معرض اتمسفر هوا قرار گرفتند. وزن نمونه ها، قبل و بعد از انجام فرآیند اکسیداسیون اندازه گیری و به عنوان معیاری از اکسیداسیون ارائه شد. همچنین، بررسی های ریزساختاری و ترکیب شیمیایی، با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مجهز به طیف نگار توزیع انرژی پرتو ایکس^۴ انجام



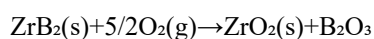
شکل ۱- تصویر SEM نمونه 8ZrC به همراه آنالیز نقطه‌ای.



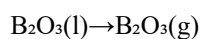
شکل ۲- تغییرات وزن بر حسب میزان ZrC برای کامپوزیت های ZrB₂-SiC اکسیدشده در دمای ۱۴۰۰°C به مدت ۱۸ ساعت.



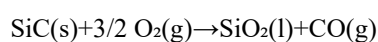
شکل ۳- تصاویر FESEM سطح مقطع کامپوزیت های الف) ZS4Z، ب) ZS8Z و ج) ZS12Z اکسیدشده در دمای ۱۴۰۰°C به مدت ۱۸ ساعت.



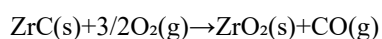
(۱) از ۹۰۰ °C و ZrC به ZrO₂ و CO₂ در دمای بالاتر از ۴۵۰ °C،



(۲) اکسید می شود. از این رو طی قرارگیری نمونه در دمای ۱۴۰۰ °C



(۳) برای مدت زمان های مختلف، واکنش های شیمیایی اصلی مورد



(۴) انتظار به شرح زیر است (روابط ۱ تا ۴):

بررسی دقیق تر این موضوع، از سطح مقطع نمونه های حاوی ۴، ۸ و ۱۲ درصد حجمی ZrC اکسید شده در دمای °C ۱۴۰۰ برای مدت زمان ۱۸ ساعت، تصاویر FESEM تهیه شد که در شکل (۳) ارائه شده اند.

همچنین به منظور بررسی فازهای تشکیل شده و مقایسه آن ها، تصاویر نقشه عنصری این نمونه ها در شکل های (۴) و (۵) نشان داده شده است. با استفاده از تصاویر ارائه شده در شکل های (۳) تا (۵)، نتیجه گیری می شود که سطح مقطع نمونه ها شامل سه ناحیه مشخص می باشد: (۱) لایه خالص SiO₂؛ (۲) لایه SiO₂ حاوی دانه های ریز ZrO₂ و (۳) ناحیه تهی شده از Si. به منظور بررسی تأثیر ZrC بر ضخامت این لایه ها، ضخامت تک تک این نواحی با استفاده از تصاویر FESEM محاسبه و در جدول های (۲) و (۳) و شکل (۲)، ارائه شده است. در جدول (۲)، علامت ++ به معنی زیاد و علامت -- به معنی خیلی زیاد است.

مشاهده می شود که افزایش میزان ZrC، سبب افزایش ضخامت لایه خالص SiO₂ (ناحیه اول) و کاهش میزان دانه های ZrO₂ موجود در SiO₂ (ناحیه دوم) می شود. به عبارت دیگر، میزان بیش تر ZrC سبب مصرف بیش تر دانه های ZrO₂ و در نتیجه متخلخل شدن این ناحیه می شود. همچنین میزان بیش تر ZrC سبب افزایش ضخامت لایه تهی شده از سیلیسیم می شود.

به طور کلی نتیجه گیری می شود که ZrC به دلیل اینکه دمای مقاومت به اکسیداسیون پایین تری نسبت به ZrB₂ و SiC دارد، افزودن آن سبب کاهش مقاومت به اکسیداسیون کامپوزیت شده که افزایش ضخامت لایه SiO₂، کاهش میزان دانه های ZrO₂ و افزایش لایه تهی شده از Si را به همراه دارد که به خوبی با نتایج سایر محققین سازگاری دارد (۳۰).

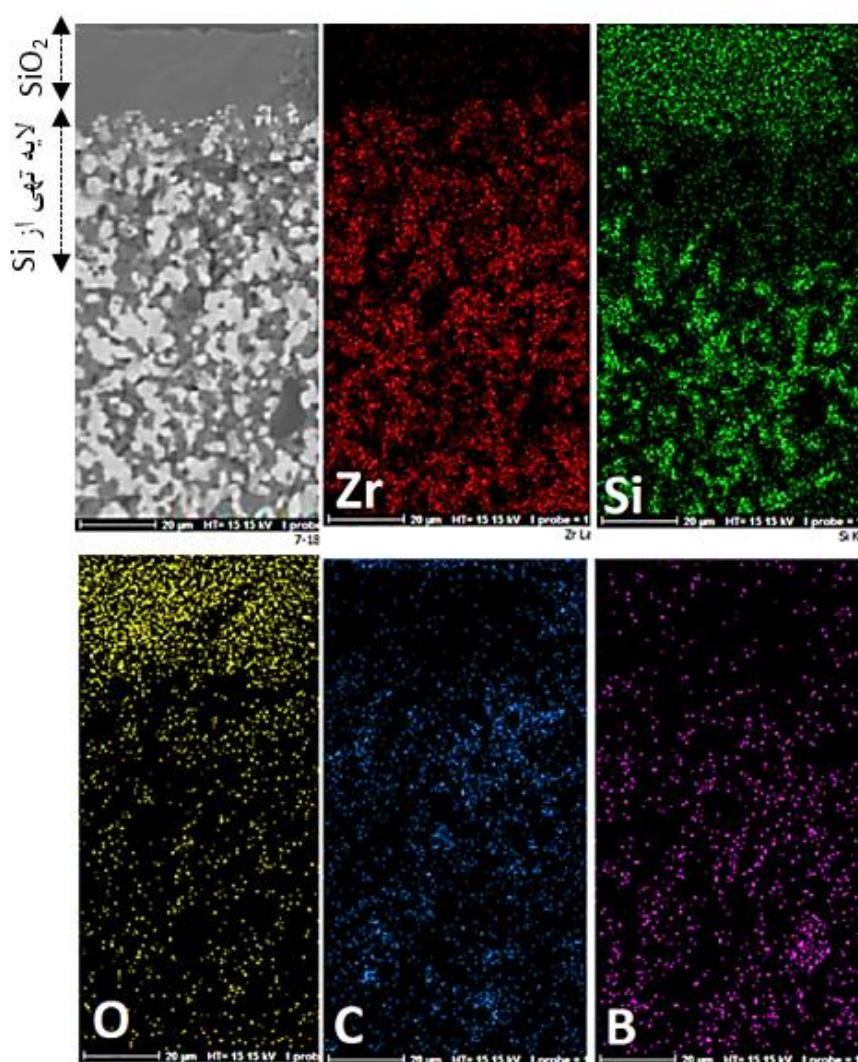
۳-۳- سازوکار اکسیداسیون (اکسیداسیون با زمان)

به منظور بررسی سازوکار اکسیداسیون، نمونه ZS12Z، تف جوشی شده در فشار ۳۰ مگاپاسکال، دمای °C ۱۸۰۰ و زمان نه دقیقه حاوی ۱۲ درصد حجمی ZrC که کمترین مقاومت به اکسیداسیون را از خود نشان داد، مورد بررسی قرار گرفت. منحنی

تشکیل لایه اکسیدی SiO₂، سبب مصرف شدن سیلیسیم موجود در لایه زیرین شده و از این رو در زیر لایه اکسیدی SiO₂، یک لایه تهی شده از سیلیسیم مشاهده می شود. SiO₂، تشکیل یک لایه شیشه ای چسبنده می دهد که سبب مقاومت به اکسیداسیون می شود. با افزایش میزان کاربید زیرکونیوم، ضخامت لایه SiO₂ کاهش یافته که به نوبه خود به دلیل مصرف بیش تر سیلیسیم، ضخامت لایه زیرین تهی شده از سیلیسیم کاهش می یابد که افزایش مقاومت به اکسیداسیون را به همراه دارد. نتایج به دست آمده با نتایج سایر محققین سازگاری دارد (۲۵-۱۸).

حضور تقویت کننده SiC در کامپوزیت های سرامیکی پایه ZrB₂ و HfB₂، سبب کاهش نرخ اکسیداسیون آن می شود. این امر، در اثر تشکیل پوسته شیشه ای B₂O₃-SiO₂ است که در مقایسه با B₂O₃ تنها، ویسکوزتر و پایدارتر بوده و فشاربخار کمتری دارد. نفوذ اکسیژن در این پوسته آمورف غنی از سیلیکا، به دلیل ویسکوزیته بالای آن، کم بوده و تا حداقل دمای °C ۱۶۰۰ در محیط های اکسیدکننده مقاوم می باشد. یک مزیت دیگر این پوسته، سیالیت کافی آن برای پرکردن خلل و فرج ها یا ناپیوستگی ها (فضاهای خالی) موجود در بدنه ZrO₂ و HfO₂ و در نتیجه پوشش کامل سطح نمونه، به دلیل قابلیت ترشوندگی عالی آن می باشد. نفوذ اکسیژن حل شده در امتداد B₂O₃-SiO₂ نیمه جامد موجود در ZrO₂ یا HfO₂ متخلخل و محصولات اکسیداسیون، به عنوان مرحله محدود کننده اکسیداسیون تا دمای °C ۱۴۰۰ پیشنهاد شده است. در کامپوزیت های HfB₂-SiC، آزادسازی محصولات فرار، نقش مهمی را تا دمای °C ۱۳۵۰ دارد؛ در حالی که تقویت کننده SiC در دماهای بیش از °C ۱۴۰۰ مفید می باشد. مقاومت به اکسیداسیون ZrB₂ در مقایسه با HfB₂ کمتر است که به دلیل تغییرات حجمی طی استحاله فازی در ZrO₂ و نفوذ پایین تر اکسیژن در HfO₂ نسبت به ZrO₂ است (۳۱).

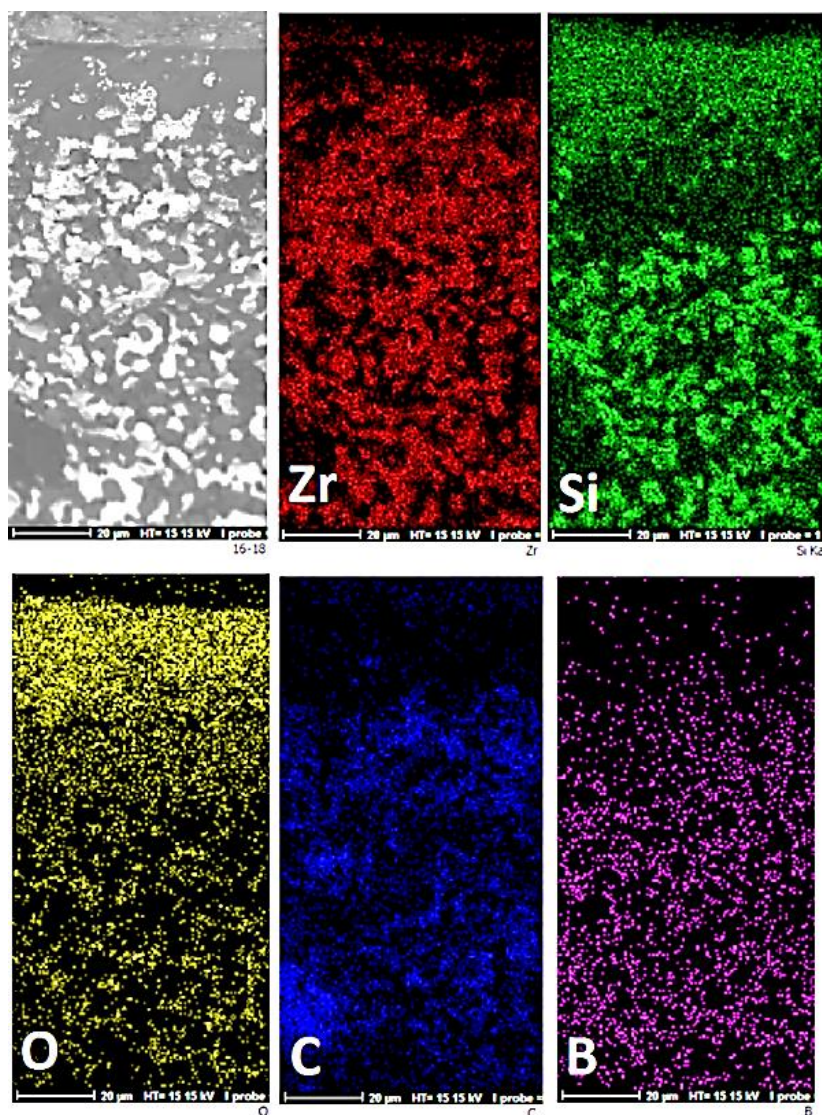
با توجه به اینکه دمای شروع اکسیداسیون ZrC نسبت به زمینه ZrB₂ و افزودنی SiC بسیار کمتر می باشد، در نتیجه افزودن آن و افزایش میزان آن، سبب کاهش مقاومت به اکسیداسیون می شود که به خوبی در شکل (۲) قابل مشاهده می باشد. در ادامه به منظور



شکل ۴- نقشه توزیع عنصری کامپوزیت ZS8Z اکسید شده در دمای 1400°C به مدت ۱۸ ساعت.

جدول ۲- تقسیم بندی نواحی مختلف اکسید شده به همراه ترکیب شیمیایی، ضخامت، عناصر مختلف موجود در آنها بر حسب میزان ZrC

	ZrC Vol%	Thickness Region	Si (μm)	O ₂ (μm)	C (μm)	B (μm)	Zr (μm)	Compositions
Region I	ZS4Z	۱۶	+	++	+	+	-	SiO ₂ , B ₂ O ₃
	ZS8Z	۲۰	+	++	+	+	-	
	ZS12Z	۲۱	+	++	+	+	-	
Region II	ZS4Z	۹	Low	+	-	+	Low	SiO ₂ , B ₂ O ₃ , ZrO ₂
	ZS8Z	۱۰	Low	+	-	+	Low	
	ZS12Z	۱۱	Low	+	-	+	Low	
Region III	ZS4Z	۱۷	-	+	+	+	-	SiC depleted layer
	ZS8Z	۲۰	-	+	+	+	-	
	ZS12Z	۲۱	-	+	+	+	-	



شکل ۵- نقشه توزیع عنصری کامپوزیت ZS8Z اکسیدشده در دمای 1400°C به مدت ۱۸ ساعت.

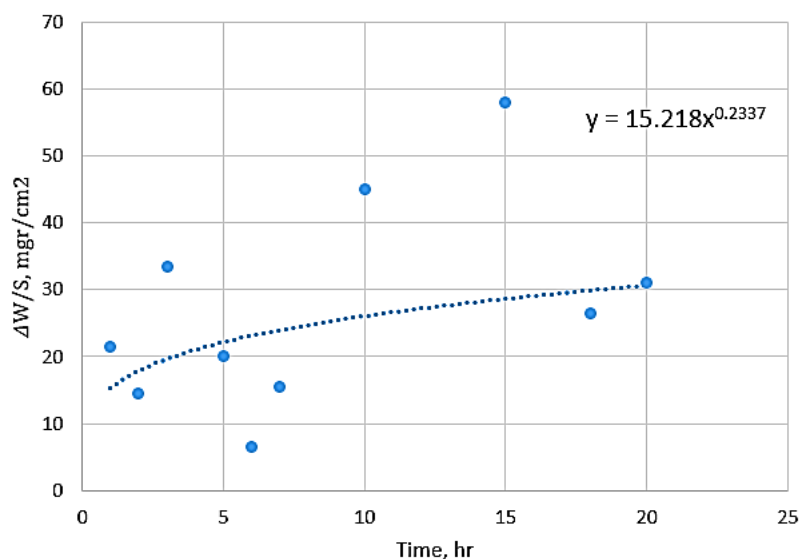
جدول ۳- ضخامت لایه‌های SiO_2 ، ZrO_2 ، SiO_2 ، تهی شده از SiC/Si و ناحیه متأثر از اکسیداسیون به همراه

تغییرات وزن پس از ۱۸ ساعت اکسیداسیون در دمای 1400°C

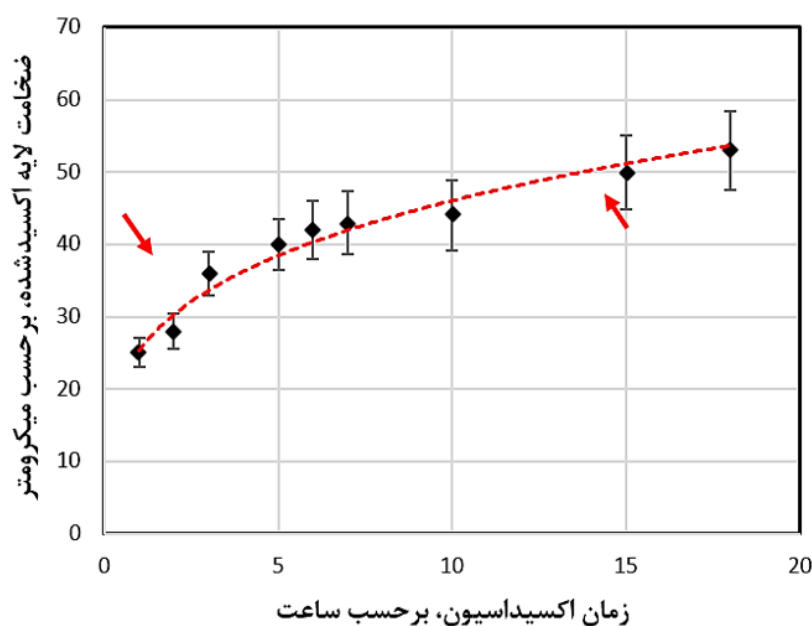
$\Delta W/W_0$	Total effected region μm	SiC/Si depleted μm	$\text{ZrO}_2 + \text{SiO}_2$ μm	SiO_2 μm	ZrC Vol%
۰/۸۶	۴۲	۱۷	۹	۱۶	۴
۱/۳	۵۰	۲۰	۱۰	۲۰	۸
۱/۶۳	۵۳	۲۱	۱۱	۲۱	۱۲

دمای 1400°C برای زمان‌های مختلف اکسیداسیون با استفاده از سطح مقطع تصاویر FESEM در شکل (۷) ارائه شده است (۲۹). با توجه به منحنی ارائه شده در شکل (۶)، مشاهده می‌شود که

تغییرات وزن آن پس از اکسیدشدن در دمای 1400°C برحسب زمان اکسیداسیون در شکل (۶) ارائه شده است. همچنین ضخامت لایه اکسیدشده نمونه ZS12Z، پس از اکسیداسیون در



شکل ۶- تغییرات وزن برحسب زمان اکسیداسیون نمونه ZS12Z.



شکل ۷- ضخامت لایه اکسیداسیون کامپوزیت ZS12Z طی اکسیداسیون در دمای ۱۴۰۰ °C برحسب زمان اکسیداسیون.

نمونه (شکل ۶) با تصاویر سطح مقطع آن پس از اکسیداسیون در دمای ۱۴۰۰ °C برای زمان‌های مختلف مؤید این مطلب می‌باشد (۲۹). با توجه به شکل (۶)، در دو زمان ۳ و ۱۵ ساعت، یک افزایش وزن ناگهانی مشاهده می‌شود که با بررسی ضخامت لایه اکسیدشده (شکل ۷)، مشاهده می‌شود که این تغییر ناگهانی

با افزایش زمان، میزان اکسیداسیون افزایش می‌یابد، چراکه طی قرارگیری نمونه برای زمان‌های بیش‌تر در دمای ۱۴۰۰ °C، نفوذ اکسیژن به سطح قطعه افزایش یافته و در نتیجه ضخامت لایه‌های اکسیدشده و ناحیه متأثر از اکسیداسیون افزایش می‌یابد و سبب تغییرات وزن بیش‌تر می‌شود. بررسی منحنی تغییرات وزن این

سه لایه خالص SiO_2 (۱)، SiO_2 حاوی دانه‌های ریز ZrO_2 (۲) و ناحیه تهی شده از Si (۳)، می‌باشد. با توجه به مقدار n برابر با ۲/۲۴ و نمودار سهموی، مشخص شد که سرعت نفوذ اکسیژن، پارامتر کلیدی و اصلی در اکسیداسیون این کامپوزیت می‌باشد. همچنین، مشخص شد که با افزایش میزان کاربید زیرکونیوم از ۴ به ۸ و ۱۲ درصد حجمی، ضخامت لایه اکسیداسیون افزایش یافته که نشان‌دهنده کاهش مقاومت به اکسیداسیون است. به‌علاوه مشخص شده است که افزایش زمان اکسیداسیون، سبب افزایش ضخامت لایه اکسیداسیون می‌شود.

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

محسن قصیل زاده جاروند: جمع آوری داده ها، اعتبارسنجی نتایج. زهره بلک: طراحی و ایده پردازی مطالعه، نوشتن مقاله، مدیریت منابع، راهنمایی پروژه.

به دلیل افزایش ضخامت لایه SiO_2 می‌باشد؛ این موضوع با فلش قرمز رنگ در شکل مشخص شده است.

پارامترهای سینتیک اکسیداسیون، n و K_p را با توجه به رابطه (۵) می‌توان تعیین کرد.

$$(\Delta w/s)^n = K_p t \quad (5)$$

در رابطه (۵)، n اشاره به توان اکسیداسیون دارد و K_p ثابت سرعت اکسیداسیون است. مقادیر n و K_p را می‌توان از شیب و عرض از مبدا تعیین کرد که تغییر لگاریتم افزایش وزن در واحد سطح را نسبت به زمان لگاریتم نشان می‌دهد.

به منظور تعیین سازوکار اکسیداسیون، رابطه نمودار رسم شده در شکل (۶) با استفاده از نرم افزار اکسل به صورت زیر به دست آمد (رابطه ۶):

$$(\Delta w/s)^{4.27} = 1.8 t \quad (6)$$

که در آن $\Delta w/s$ تغییرات وزن بر سطح و t زمان است. در این رابطه مقدار n ، ۴/۲۷ می‌باشد. با توجه به مطالعات انجام شده، مقادیر n بزرگ تر از دو، بیانگر سازوکار اکسیداسیون کنترل شونده با نفوذ و بصورت سهموی است (۲۶). به عبارت دیگر، سرعت نفوذ اکسیژن پارامتر کلیدی و اصلی در اکسیداسیون این کامپوزیت می‌باشد.

۴- نتیجه گیری

مشخص شد که طی قرارگیری نمونه برای مدت زمان ۱۸ ساعت در معرض هوا، نمونه ها اکسید شده و سطح مقطع به ترتیب شامل

واژه نامه

1. ultra-high temperature ceramics (UHTCs)
2. thermal protection system (TPS)
3. spark plasma sintering (SPS)
4. field emission electron microscopy/energy dispersive spectroscopy (FESEM/EDS)

مراجع

1. Masdar A, Arsalan B, Balak Z. Effect of milling time on microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered $\text{HfB}_2\text{-ZrB}_2\text{-TiB}_2$ composite. J Adv Mater Eng (Esteghlal) 2024;43(4):51-68. <https://doi.org/10.47176/jame.43.4.1085> (In Persian)
2. Pourbahreini S, Ahmadian M. Investigation of temperature effect on microstructure and mechanical properties of ultra-high temperature ceramic $\text{ZrB}_2\text{-SiC-TiC}$ composite via multi-step spark plasma sintering. J Adv Mater Eng (Esteghlal) 2024;43(4):1-21.

- https://doi.org/10.47176/jame.43.4.1064 (In Persian)
3. Pourbahreini S, Ahmadian M. Effect of TiC additive on microstructure and mechanical properties of ZrB₂-SiC-based ultra-high temperature ceramic composite via multi-step spark plasma sintering. *J Adv Mater Eng (Esteghlal)* 2024;43(2):29-43. https://doi.org/10.47176/jame.43.2.1063 (In Persian)
4. Malaei Hezarvandi Sh, Balak Z. Oxidation resistance of HfC-ZrC-TiC composite at 1200 °C: Role of nano carbon black and silicon. *J Adv Mater Eng (Esteghlal)* 2025;44(3):87-99. https://doi.org/10.47176/jame.44.3.1089 (In Persian)
5. Eakins E, Jayaseelan DD, Edward LW. Toward oxidation-resistant ZrB₂-SiC ultra-high temperature ceramics. *Metall Mater Trans A* 2011;42:878-887. https://doi.org/10.1007/s11661-010-0540-8
6. Berkowitz-Mattuck JB. High-temperature oxidation: III. Zirconium and hafnium diborides. *J Electrochem Soc.* 1966;113(9):908-14.
7. Kuriakose AK, Margrave JL. The oxidation kinetics of zirconium diboride and zirconium carbide at high temperatures. *J Electrochem Soc.* 1964;111(7):827-331.
8. Tripp WC, Graham HC. Thermogravimetric study of the oxidation of ZrB₂ in the temperature range of 800-1500 °C. *J Electrochem Soc.* 1968;118(7):1195-9.
9. Irving RJ, Worsley IG. Oxidation of titanium diboride and zirconium diboride at high temperatures. *J Less-Common Met.* 1968;16(2):102-12. https://doi.org/10.1016/0022-5088(68)90061-5
10. Monteverde F, Bellosi A. Oxidation of ZrB₂-based ceramics in dry air. *J Electrochem Soc.* 2003; 150(11):B552-9. https://doi.org/10.1149/1.1613647
11. Fahrenholtz WG. Thermodynamic analysis of ZrB₂-SiC oxidation: formation of a SiC-depleted region. *J Am Ceram Soc.* 2017;90(1):143-8. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01406.x
12. Fahrenholtz WG. The ZrB₂ volatility diagram. *J Am Ceram Soc.* 2005;88(12):3509-12. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00578.x
13. Zhu T, Li W, Zhang W, Hu P, Hong C, Weng L. Oxidation behavior of ZrB₂-SiC-ZrO₂ ceramic composites in the temperature range of 800-1200 °C. *Mater Chem Phys.* 2009;116:593. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2009.04.021
14. Rezaie A, Fahrenholtz WG, Hilmas GE. Evolution of structure during the oxidation of zirconium diboride-silicon carbide in air up to 1500 °C. *J Eur Ceram Soc.* 2007;27:2495. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.09.009
15. Medri V, Monteverde F, Balbo A, Bellosi A. Comparison of ZrB₂-ZrC-SiC composites fabricated by spark plasma sintering and hot-pressing. *Adv Eng Mater.* 2007;7:159. https://doi.org/10.1002/adem.200600246
16. Gao D, Zhang Y, Xu C, Song Y, Shi X. Atomic oxygen adsorption and its effect on the oxidation behaviour of ZrB₂-ZrC-SiC in air. *Mater Chem Phys.* 2011;126:156. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2010.12.034
17. Rezaie A, Fahrenholtz WG, Hilmas GE. The effect of a graphite addition on oxidation of ZrB₂-SiC in air at 1500 °C. *J Eur Ceram Soc.* 2013;33:413-421. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.10.004
18. Shi G, Wang Z, Sun X, Wu Z. Effect of the surface oxidation on the flexural strength of the ZrB₂-SiC-ZrC Ceramic. *Mater Sci Eng A* 2012;546:162-168. https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.03.055
19. Guo WM, Zhou XJ, Zhang GJ, Kan YM, Li YG, Wang PL. Effect of Si and Zr additions on oxidation resistance of hot-pressed ZrB₂-SiC composites with polycarbosilane as a precursor at 1500 °C. *J Alloy Comp.* 2009;471:153-156. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.03.090
20. Williams PA, Sakidja R, Perepezko JH, Ritt P. Oxidation of ZrB₂-SiC ultra-high temperature composites over a wide range of SiC content. *J Eur Ceram Soc.* 2012;32:3875-3883. https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.05.007
21. Monteverde F, Scatteia L. Resistance to thermal shock and to oxidation of metal diborides-SiC ceramics for aerospace application. *J Am Ceram Soc.* 2007;90:1130-1138. https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01512.x
22. Ni DW, Zhang GJ, Xu FF, Guo WM. Initial stage of oxidation process and microstructure analysis of HfB₂-20 vol% SiC composite at 1500 °C. *Scr Mater.* 2011;64:617-620. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2011.01.040
23. Wu Z, Wang Z, Qu Q, Shi G. Oxidation mechanism of a ZrB₂-SiC-ZrC ceramic heated through high frequency induction at 1600 °C. *Corros Sci.* 2011;53:2344-2349. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.02.015
24. Wang Z, Wu Z, Shi G. The oxidation behaviors of a ZrB₂-SiC-ZrC ceramic. *Solid State Sci.* 2011;13:534-538. https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2010.12.015
25. Shimada S, Ishil T. Oxidation kinetics of zirconium carbide at relatively low temperatures. *J Am Ceram Soc.* 1990;73:2804-2808. https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb06658.x
26. Han Q, Wei C, Wang L. Oxidation resistance and strength retention behavior of fibrous monolithic ZrB₂-SiC ceramic. *J Mater Sci.* 2025;60:10255-10268. https://doi.org/10.1007/s10853-025-11096-x
27. Zoli L, Servadei F, Failla S. ZrB₂-SiC ceramics toughened with oriented paper-derived graphite for a sustainable approach. *J Adv Ceram.* 2024;13(2):207-219. https://doi.org/10.26599/JAC.2024.9220842
28. Liu L, Wei C, Duan X. Oxidation resistance and residual strength of laminated ZrB₂-SiC/SiCw Ceramics. *J Ceram.* 2022;43(4):652-658. https://doi.org/10.13957/j.cnki.txcb.2022.04.012

29. Ghasilzadeh Jarvand M, Balak Z. Oxidation response of ZrB_2 -SiC-ZrC composites prepared by spark plasma sintering. *Synth Sintering*. 2022;2:191-197. <https://doi.org/10.53063/synsint.2022.24134>
30. Guo WM, Zhang GJ. Oxidation resistance and strength retention of ZrB_2 -SiC ceramics. *J Eur Ceram Soc*. 2010;30:2387-2395. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.01.027>
31. Mallik M, Ray KK, Mitra R. Oxidation behavior of hot pressed ZrB_2 -SiC and HfB_2 -SiC composites. *J Eur Ceram Soc*. 2011;31:199-215. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.09.004>