



## Investigation of the Oxidation Resistance of ZrB<sub>2</sub> Composites Containing Nano Carbon Black and Silicon Carbide in Air Atmosphere

Zohre Balak<sup>\*</sup>  and Hamze Ghanbari Pour

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

\* Corresponding author, Email: [zbalak@iau.ac.ir](mailto:zbalak@iau.ac.ir)

(Received: 10 August 2025; Revised: 1 November 2025; Accepted: 5 November 2025; Available online: 12 January 2026)

### ABSTRACT

**Introduction and Objectives:** ZrB<sub>2</sub>-SiC composites are widely used in industries such as aerospace due to their high melting points. This study investigates the effect of adding nano carbon black and silicon carbide (SiC) on the oxidation resistance of these composite at 1450 °C.

**Materials and Methods:** Five samples were prepared with the following compositions: pure ZrB<sub>2</sub>, ZrB<sub>2</sub> containing 10 and 15 vol% nano carbon black, and ZrB<sub>2</sub>-30 vol% SiC containing 10 and 15 vol% nano carbon black. The samples were sintered via spark plasma sintering at 1850 °C for 8 minutes under 35 MPa pressure in vacuum. Oxidation resistance was evaluated at 1450 °C in air for 0.5, 1, 1.5, 2, 3, and 5 hours. The weight of each sample was measured before and after oxidation. Scanning electron microscopy was used to examine the cross-sectional morphology of the oxidized layers, and phase identification was performed using X-ray diffraction.

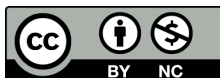
**Results:** During oxidation at 1450 °C, the predominant oxidation phase in pure ZrB<sub>2</sub> and ZrB<sub>2</sub> containing 10 and 15 vol% nano carbon black was monoclinic ZrO<sub>2</sub>. In the ZrB<sub>2</sub>-30 vol% SiC composite containing 10 vol% nano carbon black, in addition to the primary phases, monoclinic ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phases were also detected. The addition of 10 vol% nano carbon black reduced the oxidation layer thickness from 129 ± 5 μm in pure ZrB<sub>2</sub> to 110 ± 6 μm in the ZrB<sub>2</sub> sample containing 10 vol% nano carbon black.

**Conclusion:** The ZrB<sub>2</sub>-30 vol% SiC composite containing 10 vol% nano carbon black exhibited the lowest oxidation layer thickness (55 ± 3 μm) and the highest oxidation resistance.

**Keywords:** Oxidation resistance, Nano carbon black, Spark plasma sintering, Zirconium diboride, Silicon carbide.

**How to Cite:** Balak Z, Ghanbari Pour H. Investigation of the oxidation resistance of ZrB<sub>2</sub> composites containing nano carbon black and silicon carbide in air atmosphere. J Adv Mater Eng. 2026;45(2):81–97. <https://doi.org/10.47176/jame.45.2.1145>

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 مقاومت به اکسیداسیون کامپوزیت‌های $ZrB_2$ حاوی نانوکربن سیاه و کاربید سیلیسیوم در اتمسفر هوا

زهره بلک\*<sup>ID</sup> و حمزه قنبری پور

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

\* نویسنده مسئول، پست الکترونیکی: [zbalak@iau.ac.ir](mailto:zbalak@iau.ac.ir)

(دریافت: ۱۴۰۴/۵/۱۹، بازنگری: ۱۴۰۴/۸/۱۰، پذیرش: ۱۴۰۴/۸/۱۴، انتشار: ۱۴۰۴/۱۰/۲۲)

### چکیده

**مقدمه و اهداف:** کامپوزیت‌های  $ZrB_2$ -SiC به دلیل نقطه ذوب بالا، در صناعی مانند صنعت فضایی و هواپیماسازی استفاده می‌شوند. اثر افزودن نانوکربن سیاه و کاربید سیلیسیوم بر مقاومت به اکسیداسیون در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد بررسی شده است.

**مواد و روش‌ها:** پنج نمونه با ترکیب شیمیایی  $ZrB_2$ ،  $ZrB_2$  حاوی ۱۰ و ۱۵ درصد حجمی نانوکربن سیاه،  $ZrB_2$ -30 vol% SiC حاوی ۱۰ و ۱۵ درصد حجمی نانوکربن سیاه، در دمای ۱۸۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت هشت دقیقه، تحت فشار ۳۵ مگاپاسکال در خلأ، به روش پلاسما جرقه‌ای تفجوشی شدند. مقاومت به اکسیداسیون نمونه‌ها در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد برای مدت‌زمان‌های ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲، ۳ و ۵، در معرض هوا بررسی شد. وزن نمونه‌ها قبل و بعد از اکسیداسیون اندازه‌گیری شد. از میکروسکوپ الکترونی روبشی برای بررسی سطح مقطع اکسیداسیون استفاده شد. برای شناسایی فاز از پراش اشعه ایکس استفاده شد.

**یافته‌ها:** طی اکسیداسیون در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد، در نمونه‌های  $ZrB_2$ ،  $ZrB_2$  حاوی ۱۰ و ۱۵ درصد حجمی نانوکربن سیاه فاز غالب اکسید زیرکونیوم مونوکلینیک و در نمونه  $ZrB_2$ -30 vol% SiC حاوی ۱۰ درصد حجمی نانوکربن سیاه، علاوه بر فازهای اولیه، فازهای اکسید زیرکونیوم مونوکلینیک، اکسیدهای سیلیسیوم و بور است. با افزودن ۱۰ درصد حجمی نانوکربن سیاه، ضخامت لایه اکسیداسیون از  $129 \pm 5$  میکرومتر در نمونه خالص به  $11 \pm 6$  میکرومتر در نمونه ۱۰ درصد حجمی نانوکربن سیاه می‌رسد.

**نتیجه‌گیری:** نتیجه‌گیری شد که نمونه  $ZrB_2$ -30 vol% SiC حاوی ۱۰ درصد حجمی نانوکربن سیاه، دارای کمترین میزان ضخامت لایه اکسیداسیون  $3 \pm 55$  میکرومتر و بیشترین میزان مقاومت به اکسیداسیون است.

**واژه‌های کلیدی:** مقاومت به اکسیداسیون، نانوکربن سیاه، تفجوشی پلاسما جرقه‌ای، دی بوراید زیرکونیوم، کاربید سیلیسیوم.



## ۱- مقدمه

در حال حاضر مواد سازه‌ای مورد استفاده در محیط‌های اکسیدکننده دما بالا به  $SiC$ ،  $Si_3N_4$ ، سرامیک‌های اکسیدی و کامپوزیت‌های آن‌ها محدود می‌شود. سرامیک‌های پایه سیلیسایدی، به دلیل تشکیل فیلم سطحی محافظ  $SiO_2$  تا دمای حدود  $1600^\circ C$  درجه سانتی‌گراد مقاوم به اکسیداسیون هستند. با وجود این که  $SiO_2$  در زیر  $1600^\circ C$  درجه سانتی‌گراد مقاومت به اکسیداسیونی عالی از خود نشان می‌دهد، در بالای این دما به طور چشمگیری شروع به نرم شدن می‌کند و فشاربخار قابل توجهی را ایجاد می‌کند. از این رو، با توجه به پایداری حرارتی آن در اتمسفر اکسیدکننده، کاربرد دمایی آن به زیر  $1600^\circ C$  درجه سانتی‌گراد محدود می‌شود. به علاوه، تعداد اکسیدهای دیرگداز نسبتاً کمی وجود دارند که در محیط اکسیدکننده  $2000^\circ C$  درجه سانتی‌گراد یا بالای آن پایدار باشند. در میان این اکسیدها،  $ZrO_2$  و  $HfO_2$  بالاترین نقاط ذوب، به ترتیب  $2700^\circ C$  و  $2800^\circ C$  درجه سانتی‌گراد را دارا می‌باشند. علی‌رغم بی‌اثری شیمیایی، مستعد به شوک حرارتی بوده و در دماهای بالاتر نرخ خزش بالا و استحاله فازی از خود نشان می‌دهند. به همین دلیل، توسعه مواد سازه‌ای جهت استفاده در محیط‌های اکسیدکننده در دماهای بالای  $1600^\circ C$  درجه سانتی‌گراد، اهمیت بسیاری دارد. سرامیک‌های مبتنی بر بورایدها، نیتریدها و کاربیدهای فلزهای واسطه گروه‌های IVB و VB، نقاط ذوب (بیش از  $2500^\circ C$  درجه سانتی‌گراد) بسیار بالایی دارند و تحت عنوان سرامیک‌های فوق دما بالا شناخته می‌شوند. در میان خانواده سرامیک‌های فوق دما بالای فلز واسطه، دی بورایدهایی چون  $ZrB_2$  و  $HfB_2$  دارای ترکیب منحصربه‌فردی از خواص مکانیکی و فیزیکی چون نقاط ذوب بالا (بیش از  $3000^\circ C$  درجه سانتی‌گراد)، سختی بالا، هدایت الکتریکی و حرارتی بالا، مقاومت به اکسیداسیون خوب نسبت به سایرین (کاربیدها، نیتریدها و سیلیسیدها)، پایداری شیمیایی بسیار خوب و مقاومت به شوک حرارتی بالا می‌باشند؛ بنابراین با وجود این که کاربیدها نوعاً بالاترین نقاط ذوب (بیش از  $3500^\circ C$  درجه سانتی‌گراد) را دارند، اما دی بورایدهای  $ZrB_2$  و  $HfB_2$  کاندیدهای جذاب‌تری برای

کاربردهای سازه‌ای دما بالا در دماهای بالاتر یا مساوی  $2000^\circ C$  درجه سانتی‌گراد هستند (۱).

$ZrB_2$  به دلیل چگالی کمتر نسبت به  $HfB_2$ ، بیشتر مورد توجه محققین بوده و مطالعات بسیاری پیرامون بهبود مقاومت به اکسیداسیون آن انجام شده است. پتانسیل بالای سرامیک‌های پایه  $ZrB_2$  در زمینه خواص مکانیکی و مقاومت به اکسیداسیون از طریق استفاده از فازهای ثانویه برای بهبود تفجوشی و رسیدن به نمونه کاملاً چگال و آلاینده‌هایی (دوپنت) ویژه‌ای است که عملکرد دمای بالا را بهبود می‌دهند. در میان این افزودنی‌ها،  $SiC$ ، به دلیل اثرات مثبت آن بر تفجوشی، خواص مکانیکی و حرارتی، بسیار مورد توجه محققین قرار گرفته است.

سازوکار اکسیداسیون کامپوزیت  $ZrB_2-SiC$  در اتمسفرهای مختلف، در زمان‌های کوتاه و طولانی، در رژیم‌های دمایی مختلف، با استفاده از تجهیزات مختلف اکسیداسیون و مقادیر مختلف  $SiC$ ، به طور کامل بررسی شده و با دقت مدل شده است (۸-۲).

کامپوزیت‌های دیرگداز پایه دی‌بوراید و کاربید، نظیر  $ZrB_2-SiC$ ،  $HfC-ZrC-TiC$  و  $HfB_2-ZrB_2-TiB_2$ ، به دلیل خواص برجسته‌ای همچون نقطه ذوب بالا، پایداری شیمیایی، و مقاومت در برابر اکسایش، در صنایع هوافضا، راکتورهای هسته‌ای و پوشش‌های دما بالا کاربرد گسترده‌ای یافته‌اند. مطالعات اخیر نشان داده‌اند که افزودنی‌هایی مانند کاربید زیرکونیوم، نانوکربن سیاه، سیلیسیوم و کنترل زمان آسیاکاری، می‌توانند تأثیر قابل توجهی بر ریزساختار، تشکیل فازهای اکسیدی و عملکرد اکسیداسیونی این کامپوزیت‌ها داشته باشند. به ویژه، حضور کاربید زیرکونیوم در ترکیب  $ZrB_2-SiC$ ، موجب کاهش مقاومت به اکسایش شده، درحالی که ترکیب هم‌زمان نانوکربن و سیلیسیوم در کامپوزیت  $HfC-ZrC-TiC$ ، منجر به تشکیل فازهای محافظتی و بهبود رفتار اکسیداسیونی گردیده است. همچنین، افزایش زمان آسیاکاری در سامانه  $HfB_2-ZrB_2-TiB_2$ ، موجب کاهش اندازه بلورک‌ها، افزایش تشکیل محلول جامد، و بهبود خواص مکانیکی نظیر سختی و چقرمگی شکست شده است. این یافته‌ها نقش

را تأیید کرد. این پدیده به توضیح رفتار اکسیداسیون، سینتیک واکنش و همچنین تشکیل حباب‌ها در ناحیه زیرسطحی نمونه‌های اکسیدشده کمک نمود. استفاده از سرامیک‌های مشتق‌شده از پلیمر ( $SiCN$ ،  $SiZrCN$ ،  $SiZrBCN$ )، نه تنها دمای تفجوشی را کاهش داد، بلکه با تشکیل فازهای محافظ در لایه اکسیدی، عملکرد اکسیداسیونی را ارتقا بخشید.

این مطالعه نشان داد که به‌کارگیری کمک تفجوش‌های پلیمری، می‌تواند راهکاری مؤثر برای بهبود همزمان چگالش‌پذیری و مقاومت به اکسیداسیون در سرامیک‌های فوق دما بالای پایه  $ZrB_2$  باشد. ترکیب روش‌های تجربی و محاسباتی مانند CALPHAD نیز ابزاری قدرتمند برای درک سازوکارهای پیچیده اکسیداسیون در این مواد است. کاکرودی و همکاران (۱۴)، یک سرامیک سه‌جزئی با ترکیب شیمیایی  $ZrB_2-20\%SiC-5\%TaC$ ، به‌روش پرس داغ در دمای  $1850^\circ C$  درجه سانتی‌گراد، زمان  $60$  دقیقه و فشار اعمالی  $40$  مگاپاسکال تفجوشی کردند. نتایج نشان داد که نمونه دارای چگالی نسبی  $97/5\%$  درصد (تقریباً کاملاً متراکم) بود. بررسی‌های فازی و ریزساختاری نشان داد که علاوه بر فازهای اولیه  $ZrB_2$ ،  $SiC$  و  $TaC$ ، دو فاز جدید  $ZrC$  و  $TaSi_2$  نیز به‌صورت درجا طی فرآیند پرس داغ سنتز شدند.

مقاومت به اکسیداسیون این کامپوزیت در سه دمای مختلف  $1000^\circ C$ ،  $1400^\circ C$  و  $1700^\circ C$  درجه سانتی‌گراد در کوره اتمسفری با زمان‌های تماس  $1$ ،  $4$  و  $10$  ساعت مورد مطالعه قرار گرفت. نتایج نشان داد که نرخ اکسیداسیون سهموی با افزایش زمان اکسیداسیون، افزایش می‌یابد. همچنین مشخص شد که لایه‌های اکسیدی تشکیل‌شده شامل چهار لایه اکسیدی متمایز روی زمینه اکسیدنشده  $ZrB_2-SiC-TaC$  می‌باشند. به‌طور کلی مشخص شد که افزودن  $TaC$  به سیستم  $ZrB_2-SiC$ ، نه تنها امکان سنتز فازهای جدید را فراهم می‌کند، بلکه با تشکیل لایه‌های اکسیدی پیچیده، رفتار اکسیداسیون را در دماهای مختلف تعدیل می‌نماید.

مقالات چاپ‌شده طی سال‌های اخیر، پیرامون اثر نانوکربن سیاه بر بهبود خواص مکانیکی سرامیک  $ZrB_2$  و  $ZrB_2-SiC$ ، نشان‌دهنده اثر مثبت آن بر خواص مکانیکی است (۱۵ و ۱۶).

کلیدی طراحی ترکیب و فرآیند ساخت را در بهینه‌سازی عملکرد کامپوزیت‌های دیرگداز برجسته می‌سازند (۹-۱۱).

سیمانکو و همکاران (۱۲)، به بررسی امکان ساخت سرامیک‌های فوق دما بالا با ترکیب‌های  $ZrB_2-30 \text{ vol.\%} SiC$  و  $30 \text{ vol.\%} SiC (ZrB_2-HfB_2)$  از طریق روش تفجوشی پلاسما جرقه‌ای<sup>۲</sup> واکنشی پودرهای کامپوزیتی  $ZrB_2(HfB_2)-(SiO_2-C)$  تحت شرایط حرارتی دو مرحله‌ای پرداختند. ترکیب فازی و ریزساختار مواد سرامیکی تولیدشده با جزئیات مورد تحلیل قرار گرفت. تجزیه و تحلیل حرارتی در هوا و همچنین کلسینه‌کردن نمونه‌ها در دماهای  $800^\circ C$ ،  $1000^\circ C$  و  $1200^\circ C$  درجه سانتی‌گراد در محیط هوا، رفتار مشابهی را برای هر دو ماده نشان داد. باین‌حال، براساس داده‌های پراش اشعه ایکس و نقشه‌برداری توزیع عناصر روی سطح اکسیدشده، مقاومت به اکسیداسیون کمی بالاتر در سرامیک  $30 \text{ vol.\%} SiC (ZrB_2-HfB_2)$  مشاهده شد.

پتری و همکاران (۱۳)، تأثیر سرامیک‌های مشتق‌شده از پلیمر (به‌عنوان کمک تفجوشی) بر رفتار اکسیداسیون در دمای بالا در مونولیت‌های پایه  $ZrB_2$  مورد بررسی قرار دادند. برای تهیه این مونولیت‌ها، پودر  $ZrB_2$  با لایه‌ای از سرامیک‌های  $SiCN$ ،  $SiZrCN$  یا  $SiZrBCN$  با منشأ پلیمری پوشش داده شد و سپس با استفاده از روش پرس گرم دمای نسبتاً پایین  $1800^\circ C$  درجه سانتی‌گراد به تراکم مطلوب رسید. سینتیک اکسیداسیون از طریق آنالیز وزن‌سنجی حرارتی<sup>۳</sup> در دمای  $1300^\circ C$  درجه سانتی‌گراد در هوا، با زمان‌های تماس  $50$  و  $100$  ساعت بررسی شد. لایه اکسیدی و ناحیه زیرسطحی نمونه‌ها با میکروسکوپ نوری، میکروآنالیز پروب الکترونی، میکروسکوپ الکترونی روبشی و پراش اشعه ایکس تحلیل گردید. داده‌های تجربی با نتایج محاسبات تعادل ترمودینامیکی به روش CALPHAD مقایسه شدند تا سازوکار اکسیداسیون به‌صورت کیفی تفسیر شود.

نتایج نشان داد که تمامی سه ماده مورد مطالعه در مقایسه با داده‌های موجود برای سیستم  $ZrB_2-SiC$ ، مقاومت بالاتری در برابر اکسیداسیون دارند. محاسبات CALPHAD، تشکیل گونه‌های گازی مانند  $CO$ ،  $CO_2$ ،  $B_2O_3$  و  $SiO$  در لایه اکسیدی

جدول ۱- مشخصات مواد اولیه مورد استفاده در پژوهش حاضر

| نوع پودر | اندازه ذره و خلوص     | تامین کننده                                               |
|----------|-----------------------|-----------------------------------------------------------|
| $ZrB_2$  | $20\mu m$ و ۹۹/۵ درصد | Northwest Institute for Non-Ferrous Metal Research, China |
| SiC      | $25\mu m$ و ۹۸/۷ درصد | Northwest Institute for Non-Ferrous Metal Research, China |
| C.Bn     | ۵۰nm و بیش از ۹۵ درصد | US Research Nanomaterials, Inc.                           |

جدول ۲- ترکیب شیمیایی و شرایط تفجوشی نمونه‌ها

| کد نمونه     | $ZrB_2$ (vol%) | SiC (vol%) | C.Bn (vol%) | شرایط تفجوشی                    |
|--------------|----------------|------------|-------------|---------------------------------|
| Zr           | ۱۰۰            | -          | -           |                                 |
| Zr10C.Bn     | ۹۰             | -          | ۱۰          | دما: ۱۸۵۰ درجه سانتی‌گراد،      |
| Zr15C.Bn     | ۸۵             | -          | ۱۵          | زمان ۸ دقیقه، فشار ۳۵ مگاپاسکال |
| Zr30Si10C.Bn | ۶۰             | ۳۰         | ۱۰          |                                 |
| Zr30Si15C.Bn | ۵۵             | ۳۰         | ۱۵          |                                 |

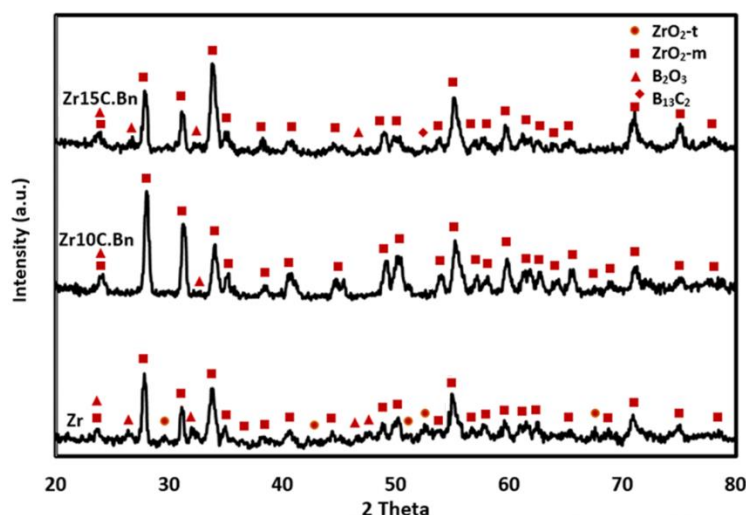
از آنجایی که از سویی مقاومت به اکسیداسیون این سرامیک‌ها، از جمله خواص بسیار مهم در کاربرد آن‌ها است و از سوی دیگر، براساس اطلاعات نویسنده تاکنون اثر نانوکربن سیاه به تنهایی و به‌طور هم افزایی با SiC مورد مطالعه قرار نگرفته است، هدف از پژوهش حاضر، بررسی اثر نانوکربن سیاه بر مقاومت به اکسیداسیون  $ZrB_2$ -SiC و  $ZrB_2$  است که نوآوری پژوهش حاضر است.

## ۲- مواد و روش تحقیق

مشخصات مواد اولیه مورد استفاده در این پژوهش، در جدول (۱) ارائه شده است. نمونه‌های ساخته شده به همراه ترکیب شیمیایی و کدگذاری آن‌ها، در جدول (۲) ارائه شده است. برای ساخت نمونه‌ها در ابتدا، نانوپودر کربن سیاه به مدت ۱۵ دقیقه با کمک سیستم اولتراسونیک (Sonicator Q500، ایالات متحده) در محیط الکلی (اتانول) پراکنده شد.

سپس بقیه پودرهای اولیه، یعنی  $ZrB_2$  و SiC، به داخل دوغاب ریخته شدند و با آسیاب گلوله‌ای تر<sup>۴</sup> در یک کاپ زیرکونیا، با استفاده از گلوله‌های زیرکونیا با سرعت چرخش ۲۵۰ دور در دقیقه به مدت سه ساعت مخلوط شدند. پس از آن،

دوغاب به مدت ۱۲ ساعت در یک آون (Tebazma HMS 14، ایران) با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شد. پس از خشک شدن، پودرها الک شده و به داخل یک قالب گرافیتی با قطر ۴۰ میلی‌متر ریخته شدند. قالب گرافیتی با فویل گرافیتی انعطاف‌پذیر آب‌بندی شد. فرآیند تفجوشی نمونه‌ها، با استفاده از دستگاه SPS (SPS-20T-10، چین) در دمای ۱۸۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت هشت دقیقه تحت فشار ۳۵ مگاپاسکال تحت خلاء و با نرخ گرمایش ۵۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه و نرخ سرمایش ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد بر دقیقه انجام شد. نمونه‌های تفجوشی شده، ۴۰ میلی‌متر قطر داشتند و ضخامت آن‌ها بسته به ترکیب شیمیایی آن‌ها از سه میلی‌متر تا چهار میلی‌متر متغیر بود. سپس، لایه سطحی با سنگ‌زنی از دیسک‌های به دست آمده حذف شد. برای ارزیابی مقاومت به اکسیداسیون، ارزیابی ریزساختاری و شناسایی فاز نمونه‌ها پس از فرآیند ساخت به روش تفجوشی با پلاسمای جرقه‌ای، با استفاده از وایرکات برش داده شدند. برای ارزیابی مقاومت به اکسیداسیون، نمونه‌ها درون یک کوره جعبه‌ای در دمای ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد، برای مدت زمان‌های ۰/۵، ۱، ۱/۵، ۲، ۳ و ۵ در معرض اتمسفر هوا قرار گرفتند. وزن نمونه‌ها قبل و بعد از اکسیداسیون با استفاده از یک ترازو با دقت چهار رقم



شکل ۱- الگوی‌های پراش اشعه ایکس نمونه‌های  $Zr$ ،  $Zr10C.Bn$  و  $Zr15C.Bn$ .

نمونه خالص، موجب افزایش تنش در لایه اکسیدی شده و مانع تبدیل کامل فاز تتراگونال به مونوکلینیک می‌شود.

- **عدم حضور عوامل احیایی:** در شرایط کاملاً اکسیدی نمونه  $Zr$  برخلاف نمونه‌های تقویت‌شده با نانوکربن سیاه، گازهای احیایی مانند  $CO$  تولید نمی‌شوند و این موضوع می‌تواند تشکیل فاز مونوکلینیک را محدود کند.

- **ضخامت و ویژگی‌های سطحی لایه اکسیدی:** ضخامت بیشتر لایه اکسیدی در نمونه خالص، احتمال حفظ فاز تتراگونال در بخش‌هایی از سطح را افزایش می‌دهد؛ درحالی‌که لایه نازک‌تر در نمونه‌های تقویت‌شده تبدیل فاز را تسهیل می‌کند.

- **سرعت سرد شدن و تبدیل ناقص فازها:** فرآیند مارتنزیتی تبدیل فاز تتراگونال به مونوکلینیک، به شدت وابسته به سرعت سرد شدن است. در نمونه خالص با تخلخل بیشتر و اندازه‌های بزرگ‌تر، سرد شدن سریع‌تر رخ داده و بخشی از فاز تتراگونال در دمای اتاق تثبیت شده است.

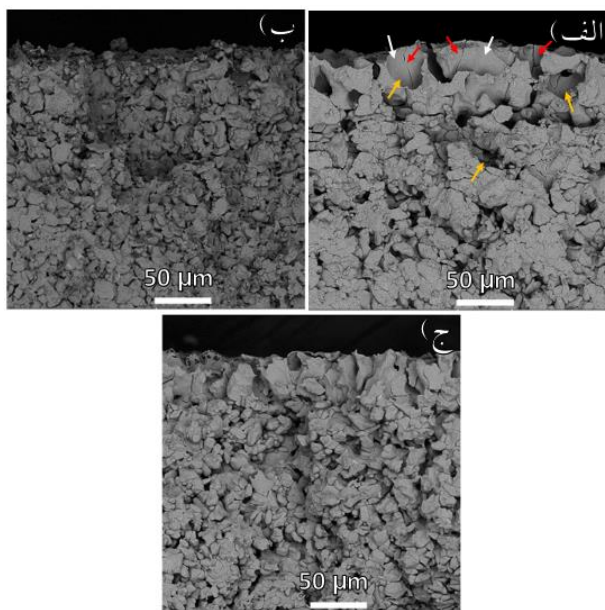
این عوامل در مجموع می‌توانند دلیل باقی ماندن بخشی از فاز تتراگونال  $ZrO_2$  در نمونه خالص دی بوراید زیرکونیوم باشند. اکسید زیرکونیوم، طی واکنش دی بوراید زیرکونیوم با اکسیژن (واکنش ۱) ایجاد شده است. با بررسی انجام‌پذیری این واکنش از منظر ترمودینامیکی، مشخص شد که تغییرات انرژی آزاد این

اعشار اندازه‌گیری شدند و اختلاف وزن نمونه‌ها به عنوان معیاری برای مقاومت به اکسیداسیون در نظر گرفته شد. شناسایی فاز نمونه‌ها و ریزساختار نمونه‌های اکسیدشده، به ترتیب با استفاده از پراش اشعه ایکس<sup>۵</sup> (XRD: Cu lamp, Philips PW1730) و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی<sup>۶</sup> (FESEM: Mira3, Tescan) انجام شد.

### ۳- نتایج و بحث

۳-۱- شناسایی فاز و موفولوژی لایه اکسیدی اثر نانوکربن سیاه در شکل (۱)، الگوی پراش اشعه ایکس، نمونه‌های  $Zr$ ،  $Zr10C.Bn$  و  $Zr15C.Bn$  ارائه شده است. مشاهده می‌شود که در هر سه نمونه، پس از اکسیداسیون در دمای  $1450^\circ$  درجه سانتی‌گراد برای مدت پنج ساعت، فاز اصلی شناسایی شده اکسید زیرکونیوم با ساختار بلوری مونوکلینیک است. در نمونه  $Zr$  مقدار اندکی از فاز  $ZrO_2$  با ساختار تتراگونال در دمای اتاق مشاهده شده است؛ درحالی‌که این فاز در دمای بالا پایدار بوده و انتظار می‌رود طی فرآیند سرد شدن، به فاز مونوکلینیک تبدیل شود. با این حال، عوامل زیر می‌توانند پایداری نسبی فاز تتراگونال را در دمای محیط توجیه کنند:

- **تنش‌های حرارتی باقی‌مانده:** نبود فازهای تقویت‌کننده در



شکل ۲- تصاویر FESEM سطح مقطع نمونه‌های الف)  $Zr$ ، ب)  $Zr10C.Bn$  و ج)  $Zr15C.Bn$  پس از اکسیداسیون به مدت پنج ساعت در دمای  $1450^\circ C$  درجه سانتی‌گراد.

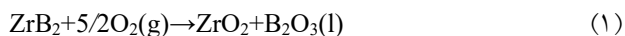
است)، سبب شده تا واکنش آن با اکسید بور کاهش یافته و مجدداً تعداد قله‌های شناسایی شده متعلق به اکسید بور افزایش یابد.



در شکل (۲)، تصاویر FESEM سطح مقطع نمونه‌های  $Zr$ ،  $Zr10C.Bn$  و  $Zr15C.Bn$  پس از اکسیداسیون در دمای  $1450^\circ C$  درجه سانتی‌گراد به مدت پنج ساعت آورده شده است. بررسی این تصاویر نشان می‌دهد که سطح مقطع تمامی نمونه‌ها شامل سه لایه مشخص است؛ با توجه به نقشه توزیع عناصر (شکل‌های ۳ و ۴) در نمونه‌های  $Zr10C.Bn$  و  $Zr15C.Bn$  و نتایج الگوی پراش اشعه ایکس (شکل ۱)، این لایه‌ها شامل یک لایه بسیار نازک، یک لایه شامل لایه اکسید زیرکونیوم با تخلخل‌های زیاد و در نهایت، ناحیه اکسید نشده است.

همچنین با توجه به شکل (۲) مشخص است که نمونه  $Zr$  شامل دانه‌های درشت اکسید زیرکونیوم است که برخی از آن‌ها دچار ترک شده‌اند (دانه‌های درشت با فلش سفیدرنگ و ترک‌ها با فلش قرمز مشخص شده‌اند). اکسید زیرکونیوم ماده‌ای آلوتروپیک است که در دمای حدود  $1170^\circ C$  درجه سانتی‌گراد، از

واکنش در دمای اتاق،  $457^\circ C$  - کیلوکالری است که بیانگر وقوع آن از نظر ترمودینامیکی است. این موضوع با آنچه که در پژوهش‌های قبلی گزارش شده (۱۷ و ۱۸)، سازگاری دارد.

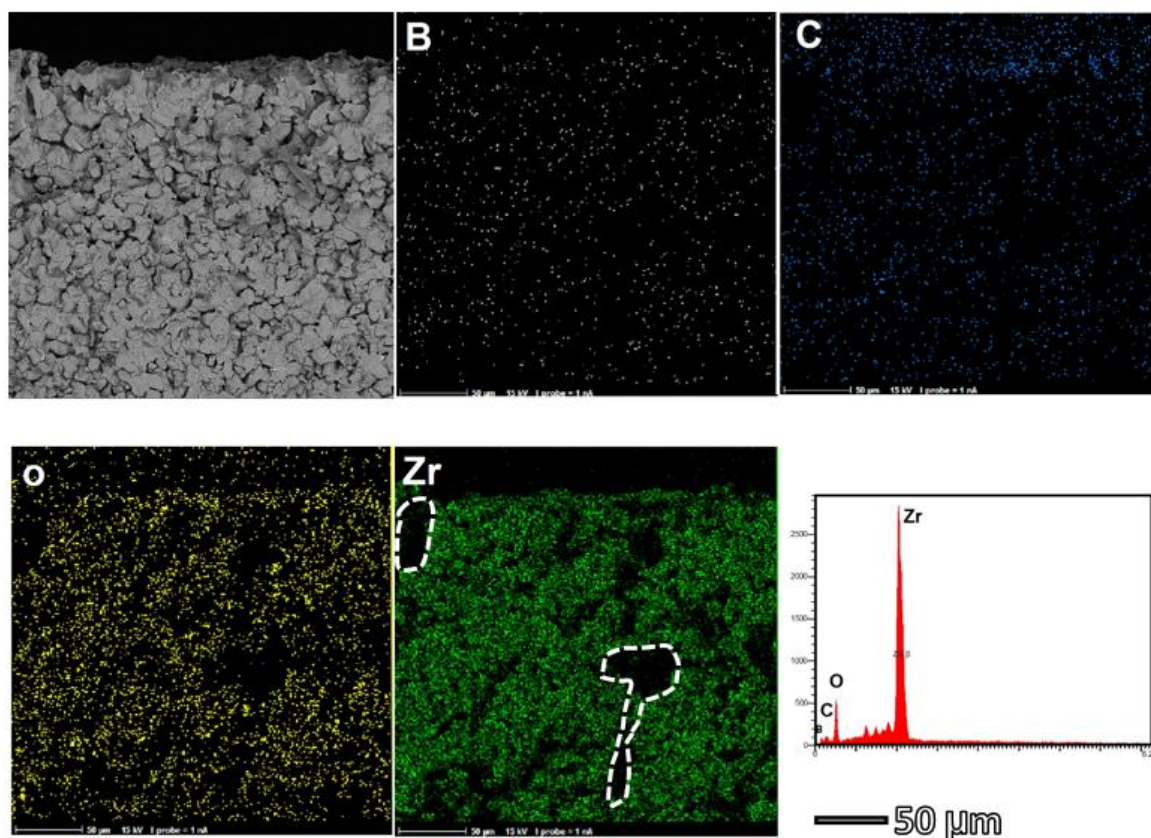


علاوه بر فاز غالب اکسید زیرکونیوم، مقداری فاز اکسید بور نیز در الگوی پراش اشعه ایکس هر سه نمونه شناسایی شده است. مقدار اکسید بور شناسایی شده در نمونه  $Zr$ ، شامل شناسایی پنج قله با شدت بسیار کم در زوایای  $24/1^\circ$ ،  $26/6^\circ$ ،  $32/1^\circ$ ،  $46/6^\circ$  و  $47/4^\circ$  درجه است. دلیل این موضوع این است که طی اکسیداسیون در دمای  $1450^\circ C$  درجه سانتی‌گراد برای مدت پنج ساعت و با توجه به اینکه دمای تبخیر اکسید بور برابر  $1100^\circ C$  درجه سانتی‌گراد است، اکسید بور تشکیل شده در واکنش (۱) به صورت فاز مایع، طی واکنش (۲) بخار شده (با توجه به اینکه دمای اکسیداسیون بالاتر از این دما است) و از سیستم خارج می‌شود.



در نمونه  $Zr10C.Bn$  حاوی  $10\%$  درصد حجمی نانوکربن سیاه، تعداد و شدت قله‌های شناسایی شده متعلق به اکسید بور در مقایسه با نمونه  $Zr$ ، به طور قابل توجهی کاهش یافته و از تعداد پنج قله در نمونه  $Zr$ ، به یک قله در نمونه  $Zr10C.Bn$  در زاویه  $24/1^\circ$  درجه کاهش یافته است. این موضوع اثر مثبت حضور نانوکربن سیاه را در حذف اکسید بور نشان می‌دهد. نانوکربن سیاه طی واکنش (۳) با اکسید بور واکنش داده و سبب حذف آن و تشکیل کاربید بور و گاز مونوکسید کربن می‌شود. بررسی ترمودینامیکی این واکنش نیز، امکان وقوع آن را طی فرآیند اکسیداسیون تایید می‌کند (در دمای  $1570^\circ C$  درجه سانتی‌گراد، تغییرات  $0/778^\circ C$  - کیلوکالری است).

با افزایش میزان نانوکربن سیاه به  $15\%$  درصد حجمی، در نمونه  $Zr15C.Bn$  مجدداً تعداد قله‌های شناسایی شده متعلق به اکسید بور به تعداد پنج قله افزایش یافته است. این امر بیانگر اثر منفی نانوکربن سیاه بر حذف اکسید بور است. به نظر می‌رسد که عدم توزیع یکنواخت نانوذرات کربن سیاه (با توجه به اینکه توزیع یکنواخت مقادیر بالای ذرات نانو در سرامیک زمینه سخت

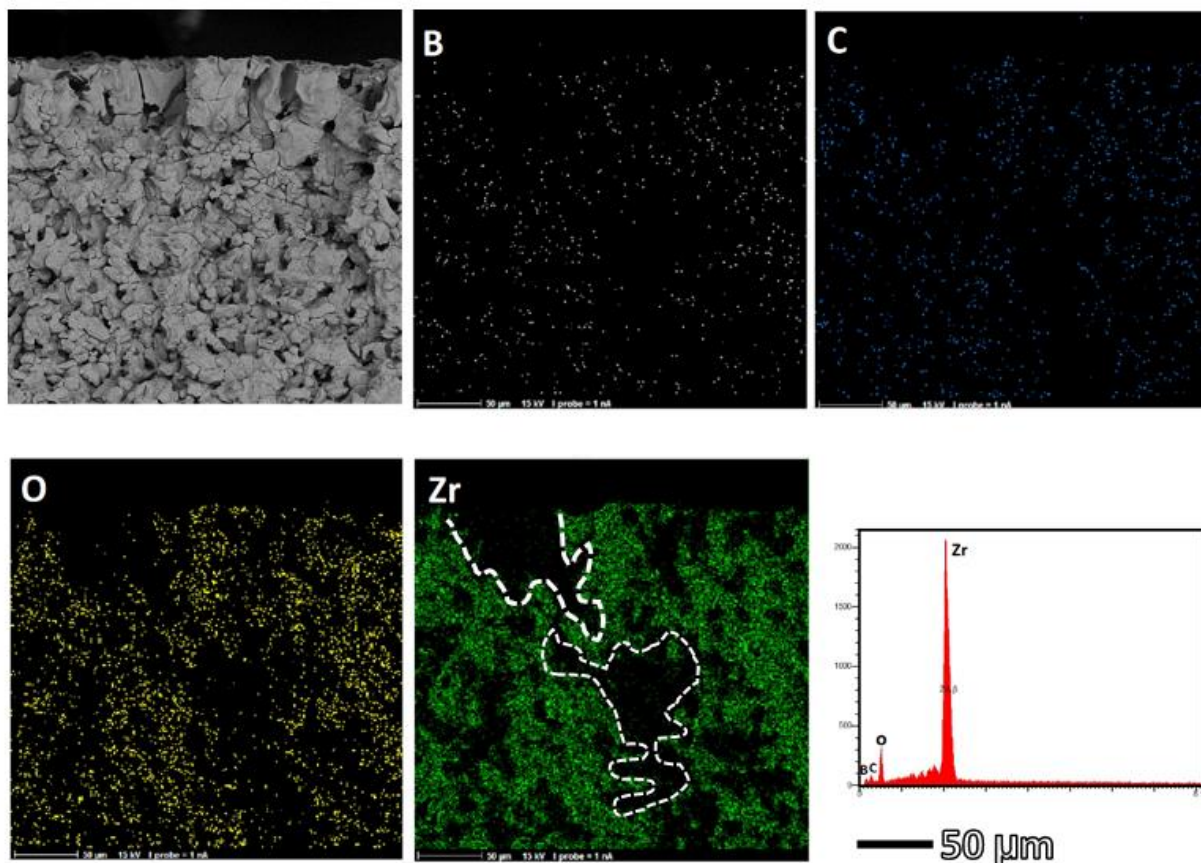


شکل ۳- نقشه توزیع عنصری سطح مقطع نمونه  $Zr10C.Bn$  پس از اکسیداسیون به مدت پنج ساعت در دمای  $1450^\circ$  درجه سانتی گراد به همراه آنالیز EDS آن.

افزودن ده درصد حجمی نانوکربن سیاه، سبب کاهش اندازه دانه‌های اکسید زیرکونیوم می‌شود. این امر نشان‌دهنده اثر مفید و به‌سزای حضور نانوکربن سیاه بر کاهش اندازه دانه‌های اکسید زیرکونیوم است. در ادامه افزودن مقادیر بیشتر نانوکربن (۱۵ درصد حجمی)، سبب رشد اندازه دانه‌های اکسید زیرکونیوم شده است که این موضوع را شاید بتوان به عدم توزیع یکنواخت نانوذرات کربن سیاه در زمینه نسبت داد.

با توجه به شکل‌های (۲)، (۳) و (۴)، مشاهده می‌شود که نمونه  $Zr$  دارای میزان تخلخل بیشتر نسبت به نمونه حاوی  $10^\circ$  درصد حجمی کربن سیاه است. به‌علاوه مشخص است که اندازه تخلخل‌ها نیز در این نمونه نسبت به نمونه حاوی ده درصد حجمی کربن سیاه بیشتر است. تخلخل‌ها برای نمونه  $Zr$  در شکل (۲) با فلش زردرنگ و برای نمونه‌های  $Zr10C.Bn$  و  $Zr15C.Bn$  با

ساختر بلوری مونوکلینیک به تتراگونال و سپس در دمای  $2370^\circ$  درجه سانتی‌گراد، از ساختار بلوری تتراگونال به مکعبی تبدیل می‌شود. این استحاله‌های فازی با تغییرات حجم همراه است به نحوی که طی استحاله مونوکلینیک به تتراگونال، بین  $5^\circ$  تا  $10^\circ$  درصد انقباض حجمی و تتراگونال به مکعبی، حدود یک تا دو درصد انقباض حجمی رخ می‌دهد. با توجه به دمای اکسیداسیون  $1450^\circ$  درجه سانتی‌گراد و تشکیل فاز اکسید زیرکونیوم با ساختار بلوری تتراگونال، طی سرد شدن نمونه تا دمای اتاق، اکسید زیرکونیوم با ساختار بلوری تتراگونال در دمای  $1170^\circ$  درجه سانتی‌گراد به اکسید زیرکونیوم با ساختار بلوری مونوکلینیک تبدیل می‌شود که با  $5^\circ$  تا  $10^\circ$  درصد انبساط حجمی همراه است. این انبساط حجمی را می‌توان دلیل ایجاد ترک در دانه‌های اکسید زیرکونیوم دانست (۱۹).



شکل ۴- نقشه توزیع عنصری سطح مقطع نمونه  $Zr15C.Bn$  پس از اکسیداسیون به مدت پنج ساعت در دمای  $1450^\circ$  درجه سانتی‌گراد به همراه آنالیز EDS آن.

طی واکنش (۴)، با ناخالصی‌های اکسیدی واکنش داده و سبب بهبود چگالش و کاهش تخلخل‌ها می‌شود.

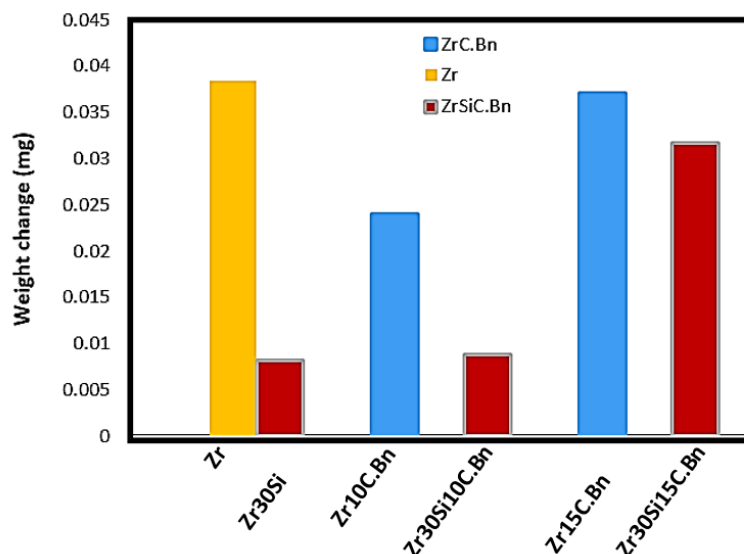


دوم اینکه طی فرآیند اکسیداسیون، اکسیدشدن دی بوراید زیرکونیوم، سبب تشکیل اکسید بور شده که با قرارگیری در دمای  $1450^\circ$  درجه سانتی‌گراد تبخیر شده و از سیستم خارج می‌شود. بررسی دیاگرام تبخیر فاز دی بوراید زیرکونیوم نشان می‌دهد که برای اکسیدشدن دی بوراید زیرکونیوم، فشاری برابر  $10^{-11} \times 1/9$  پاسکال نیاز است. در فشارهای کمتر از این مقدار، دی بوراید زیرکونیوم با اجزای بخاری مثل  $B_2O_3$ ،  $B_2O_2$ ،  $BO$  و  $B$  در تعادل است (۲۰).

آزآن‌جایی که فشار بخار اکسید بور از تمامی اجزای گازی دیگر بالاتر است، از این رو به صورت ترجیحی بخار می‌شود (۲۱).

خط چین سفیدرنگ در شکل‌های (۳) و (۴) نشان داده شده است. مشخص است که نمونه  $Zr$  حاوی میزان تخلخل‌های زیاد و درشت نسبت به نمونه  $Zr10C.Bn$  است. کاهش میزان و اندازه تخلخل‌ها در نمونه  $Zr10C.Bn$ ، بیانگر نقش مثبت کربن سیاه است. در ادامه افزودن مقادیر بیشتر نانوکربن (۱۵ درصد حجمی)، سبب افزایش میزان و اندازه تخلخل‌ها شده است که در ادامه بحث شده است.

تخلخل‌های ایجادشده در ریزساختار، ناشی از چندین عامل است. این امر در وهله اول ناشی از تخلخل‌های باقی مانده در ریزساختار طی فرآیند تفجوشی و قبل از اکسیداسیون است (نمونه  $Zr$  با ۱۹ درصد تخلخل، نمونه  $Zr10C.Bn$  با ۱۲/۷ درصد تخلخل و نمونه  $Zr15C.Bn$  با ۹/۷ درصد). چراکه نانوکربن سیاه



شکل ۵- تغییرات وزن تمامی نمونه‌ها پس از اکسیداسیون به مدت پنج ساعت در دمای  $1450^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد.

با توجه به شکل‌های (۳) و (۴)، با افزایش میزان نانوکربن سیاه به ۱۵ درصد حجمی، میزان تخلخل‌ها و اندازه آن‌ها مجدداً افزایش یافته است. علت این امر را می‌توان ناشی از این دانست که در وهله اول، حضور بیشتر نانوکربن سیاه سبب کاهش قابل توجه میزان تخلخل نشده و از طرف دیگر، طی واکنش‌های (۵) و (۶) در اثر اکسیدشدن و تبخیرشدن، از ریزساختار خارج شده که نهایتاً سبب ایجاد تخلخل‌های بیشتر و بزرگ‌تر نسبت به نمونه  $Zr15C.Bn$  شده است.

در شکل (۵)، نمودار تغییرات وزن نمونه‌ها پس از اکسیدشدن در دمای  $1450^\circ\text{C}$  درجه سانتی‌گراد به مدت پنج ساعت، ارائه شده است. مشاهده می‌شود که در ابتدا، افزودن نانوکربن تا میزان ۱۰ درصد حجمی سبب کاهش تغییرات وزن شده ولی در ادامه افزودن مقادیر بیشتر ۱۵ درصد حجمی نانوکربن سیاه سبب افزایش تغییرات وزن شده است. به عبارت دیگر افزودن نانوکربن سیاه تا ۱۰ درصد حجمی سبب بهبود مقاومت به اکسیداسیون شده ولی در مقادیر بیشتر کاهش مقاومت به اکسیداسیون را به همراه دارد.

دلیل بهبود مقاومت به اکسیداسیون تا مقادیر ۱۰ درصد حجمی را می‌توان ناشی از بهبود چگالش (در نتیجه کاهش تخلخل‌ها) نسبت داد؛ چراکه این تخلخل‌ها به عنوان مسیری برای

در این پژوهش، تبخیر ترجیحی اکسید بور، در میان اکسید زیرکونیوم، سبب شده تا یک لایه اکسید زیرکونیوم متخلخل تشکیل شود.

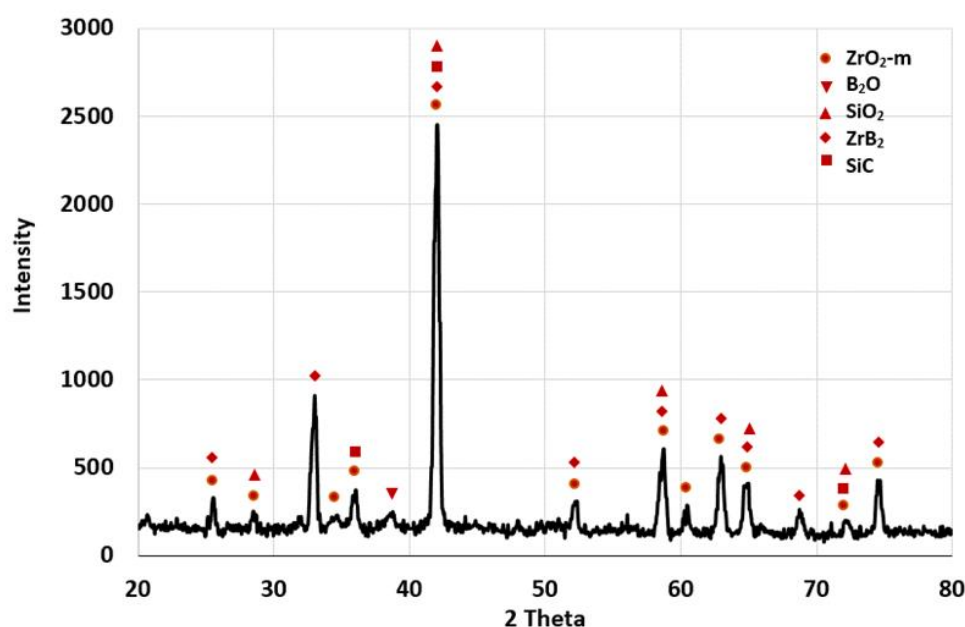
سوم این که خود نانوکربن سیاه نیز طی واکنش‌های (۵) و (۶) با اکسیژن واکنش داده و به صورت گازهای مونوکسید کربن و دی اکسید کربن، از ریزساختار خارج شده و سبب ایجاد تخلخل بشود.



همان‌طور که قبلاً گفته شد، با توجه به تصاویر FESEM و نقشه توزیع عنصری (شکل‌های ۲ و ۳)، نمونه  $Zr10C.Bn$  درمقایسه با نمونه  $Zr$ ، دارای میزان تخلخل کمتر با اندازه کوچک‌تر است. حضور نانوکربن سیاه، اثری دوگانه بر میزان تخلخل دارد؛ از سویی طی واکنش‌های (۳) و (۴) و واکنش آن با اکسید بور سبب کاهش میزان تخلخل باقی‌مانده در ریزساختار می‌شود و از سوی دیگر واکنش آن با اکسیژن طی واکنش‌های (۵) و (۶)، به صورت گازهای مونوکسیدکربن و دی اکسیدکربن، از ریزساختار خارج شده و سبب ایجاد تخلخل می‌شود. در این‌جا به نظر می‌رسد که در نمونه حاوی ۱۰ درصد حجمی نانوکربن سیاه، عامل غالب کاهش میزان تخلخل طی واکنش‌های (۳) و (۴) است.

جدول ۳- ضخامت لایه اکسیدشده تمامی نمونه‌ها پس از اکسیداسیون به مدت پنج ساعت در دمای  $1450^\circ$  درجه سانتی‌گراد

| نمونه           | Zr          | Zr10C.Bn    | Zr15C.Bn    | Zr30Si10C.Bn | Zr30Si15C.Bn |
|-----------------|-------------|-------------|-------------|--------------|--------------|
| ضخامت، میکرومتر | $129 \pm 5$ | $110 \pm 6$ | $143 \pm 7$ | $55 \pm 3$   | $152 \pm 8$  |


 شکل ۶- آنالیز پراش اشعه ایکس نمونه  $Zr30Si10C.Bn$ 

حجمی، مجدداً افزایش یافته و به  $133$  میکرومتر رسیده است. نتایج به‌دست‌آمده، با نتایج تغییرات وزن این نمونه‌ها (شکل ۵) در تطابق کامل است.

## ۲-۱-۳- اثر هم‌افزایی نانوکربن سیاه و کاربید سیلیسیوم

در شکل (۶)، الگوی پراش اشعه ایکس نمونه  $Zr30Si10C.Bn$  پس از اکسیداسیون در دمای  $1450^\circ$  درجه سانتی‌گراد برای مدت پنج ساعت ارائه شده است. علاوه بر فازهای اولیه دی بوراید زیرکونیوم و کاربید سیلیسیوم، فازهای اکسیدی جدید شامل اکسید زیرکونیوم مونوکلینیک، اکسید سیلیسیوم و اکسید بور نیز شناسایی شده است. این موضوع با نتایج گزارش شده توسط سایر محققین سازگاری دارد (۲۲). طی واکنش (۱) و در اثر اکسیدشدن دی بوراید زیرکونیوم، اکسید زیرکونیوم با ساختار بلوری تراگونال تشکیل می‌شود. از آنجایی که اکسید زیرکونیوم با ساختار

نفوذ اکسیژن و اکسیدشدن نمونه عمل می‌کنند. به‌علاوه اینکه حضور نانوکربن سیاه سبب جلوگیری از تبخیرشدن اکسید بور و کاهش میزان تخلخل‌های ایجادشده در ریزساختار نمونه طی اکسیداسیون می‌شود که به‌نوبه خود بهبود مقاومت به اکسیداسیون را به‌همراه دارد. کاهش مقاومت به اکسیداسیون در نمونه حاوی  $15$  درصد حجمی نانوکربن سیاه را نیز می‌توان ناشی از افزایش میزان تخلخل‌های موجود در ریزساختار و در نتیجه نفوذ بیشتر اکسیژن دانست.

به‌علاوه با توجه به تصاویر FESEM (شکل ۲)، ضخامت لایه اکسیدشده با استفاده از نرم افزار Image J اندازه‌گیری شده و در جدول (۳) ارائه شده است. مشاهده می‌شود که در نمونه دی بوراید زیرکونیوم خالص، ضخامت لایه اکسیدشده برابر  $129$  میکرومتر است که با افزودن  $10$  درصد حجمی نانوکربن سیاه، به  $110$  میکرومتر کاهش یافته و مجدداً با نانوکربن سیاه به  $15$  درصد

به‌عنوان یک سد بهتر عمل می‌کند، مقاومت به اکسیداسیون بهتری را ایجاد می‌کند. به‌علاوه تشکیل لایه، از تبخیر اکسید بور نیز جلوگیری نموده که این موضوع به‌نوبه خود سبب شده تا از ایجاد تخلخل در ریزساختار و ایجاد مسیرهای جدید برای نفوذ اکسیژن و اکسیداسیون جلوگیری نماید که در نهایت بهبود مقاومت به اکسیداسیون را به همراه دارد.

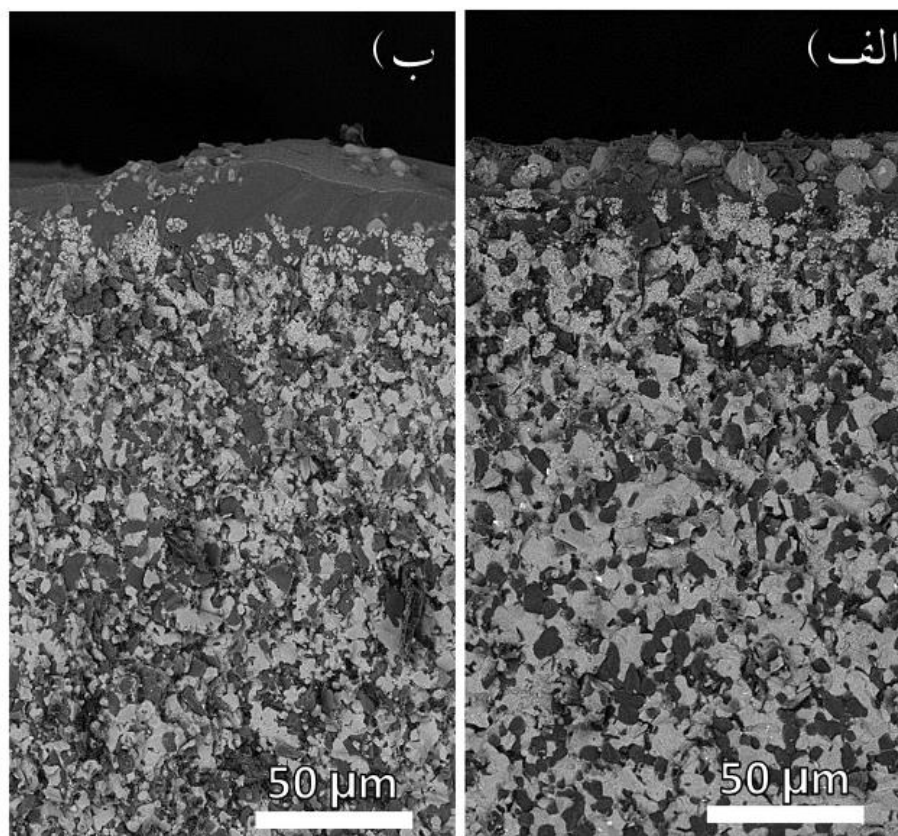
به‌علاوه مقایسه میزان تغییرات وزن دو نمونه  $Zr30Si10C.Bn$  و  $Zr30Si15C.Bn$  پس از اکسیداسیون در دمای  $1450^\circ$  درجه سانتی‌گراد به مدت پنج ساعت (شکل ۵)، به‌همراه ضخامت لایه اکسیدشده (جدول ۳)، نشان می‌دهد که افزایش میزان نانوکربن سیاه از ۱۰ تا ۱۵ درصد حجمی، سبب افزایش میزان تغییرات وزن و ضخامت لایه اکسیدی (از ۵۵ میکرومتر به ۱۵۲ میکرومتر) می‌شود. به‌عبارت دیگر، بالاترین میزان مقاومت به اکسیداسیون در نمونه  $Zr30Si10C.Bn$  حاصل شده است.

بررسی پژوهش‌های انجام شده پیرامون اثر دیگر افزودنی‌های کربنی مثل گرافیت بر مقاومت به اکسیداسیون کامپوزیت  $ZrB_2-30 \text{ vol}\%SiC$ ، نشان می‌دهد که افزودن گرافیت سبب بهبود مقاومت به اکسیداسیون می‌شود (۲۰ و ۲۱). طی اکسیداسیون کامپوزیت  $ZrB_2-30 \text{ vol}\%SiC$ ، در اثر اکسیدشدن کاربید سیلیسیوم، اکسید سیلیسیوم تشکیل می‌شود که در ادامه به‌صورت فاز گازی از سیستم خارج می‌شود و ایجاد یک لایه تهی از کاربید سیلیسیوم می‌شود. حضور گرافیت سبب می‌شود که توسعه لایه تهی از کاربید سیلیسیوم را در زیر سطح لایه غنی از اکسید سیلیسیوم به تاخیر بیندازد. درواقع گرافیت، فعالیت کربن درمقایسه با کاربید سیلیسیوم خالص، که احتمالاً بر فشار مونوکسیدکربن موجود در زیرلایه اکسید سیلیسیوم اثرگذار است را افزایش می‌دهد. به‌علاوه افزودن کربن ممکن است که فشار بخار کاربید سیلیسیوم در اثر افزایش فشار مونوکسیدکربن را افزایش بدهد. ازاین‌رو، به‌طورکلی فشار مونوکسیدکربن در تعادل با کاربید سیلیسیوم در زیرلایه بیرونی اکسید سیلیسیوم آن، روی فعالیت کربن تاثیرگذار است. مطالعات انجام‌شده درمحدوده دمای حدود  $1500^\circ$  درجه سانتی‌گراد، نشان می‌دهد که فشار کلی

بلوری تتراگونال، دارای یک اندازه بلوری بحرانی است که در بالای آن تحت تحول آلتروپیک قرار گرفته و به ساختار بلوری مونوکلینیک تبدیل می‌شود. افزایش زمان اکسیداسیون سبب افزایش اندازه بلوری اکسید زیرکونیوم و استحاله آلتروپی آن از تتراگونال به مونوکلینیک می‌شود (۱۷ و ۱۸). به‌علاوه همان‌طور که در بخش ۳-۱ (اثر نانوکربن سیاه) توضیح داده شد، طی سردشدن در دمای  $1170^\circ$  درجه سانتی‌گراد، اکسید زیرکونیوم با ساختار بلوری تتراگونال، به اکسید زیرکونیوم با ساختار بلوری مونوکلینیک تبدیل می‌شود. در این پژوهش می‌توان نتیجه‌گیری کرد که زمان اکسیداسیون پنج ساعت، سبب شده تا استحاله آلتروپی به‌طور کامل رخ داده و ازاین‌رو در الگوی پراش اشعه ایکس اکسید زیرکونیوم با ساختار بلوری تتراگونال شناسایی نشده است. فاز اکسیدی  $SiO_2$  طی واکنش (۷) ایجاد شده است.

$$SiC + 3/2O_2 = SiO_2 + CO(g) \quad (7)$$

با مقایسه الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های حاوی نانوکربن سیاه (شکل ۱) با نمونه‌های حاوی نانوکربن سیاه و کاربید سیلیسیوم به‌طور همزمان (شکل ۶)، مشاهده می‌شود که حضور همزمان نانوکربن سیاه و کاربید سیلیسیوم سبب شده تا در کنار فازهای اکسیدی، فازهای اولیه نیز شناسایی شوند که بیانگر کاهش میزان اکسیدشدن در این نمونه‌ها است. این امر با میزان تغییرات وزن نمونه (شکل ۵) که بیانگر کاهش تغییرات وزن در نمونه  $Zr30Si10C.Bn$  نسبت به  $Zr10C.Bn$  است، سازگاری دارد. این موضوع با نتایج گزارش توسط سایر محققین پیرامون اثر مثبت افزودن کاربید سیلیسیوم بر مقاومت به اکسیداسیون سازگاری دارد (۲۳). اکسیداسیون دی‌بوراید زیرکونیوم، به‌دلیل تبخیر اکسید بور در دماهای بالای  $1400^\circ$  درجه سانتی‌گراد، بسیار ضعیف است که منتهی به تشکیل لایه متخلخل، غیرمحافظ اکسید زیرکونیوم می‌شود. بررسی‌ها نشان می‌دهد که افزودن کاربید سیلیسیوم از طریق تشکیل بروسلیکات شیشه‌ای، مقاومت به اکسیداسیون را بهبود می‌دهد. از آنجایی که این لایه بروسلیکات دارای ویسکوزیته و نقطه ذوب بالاتر و فشار بخار پایین‌تری نسبت به اکسید بور بوده و درمقابل نفوذ اکسیژن،



شکل ۷- تصاویر FESEM سطح مقطع کامپوزیت‌های  $Zr_{30}Si_{10}C.Bn$  (الف) و  $Zr_{30}Si_{15}C.Bn$  (ب) پس از اکسیداسیون در دمای  $1450^\circ C$  درجه سانتی‌گراد به مدت پنج ساعت.

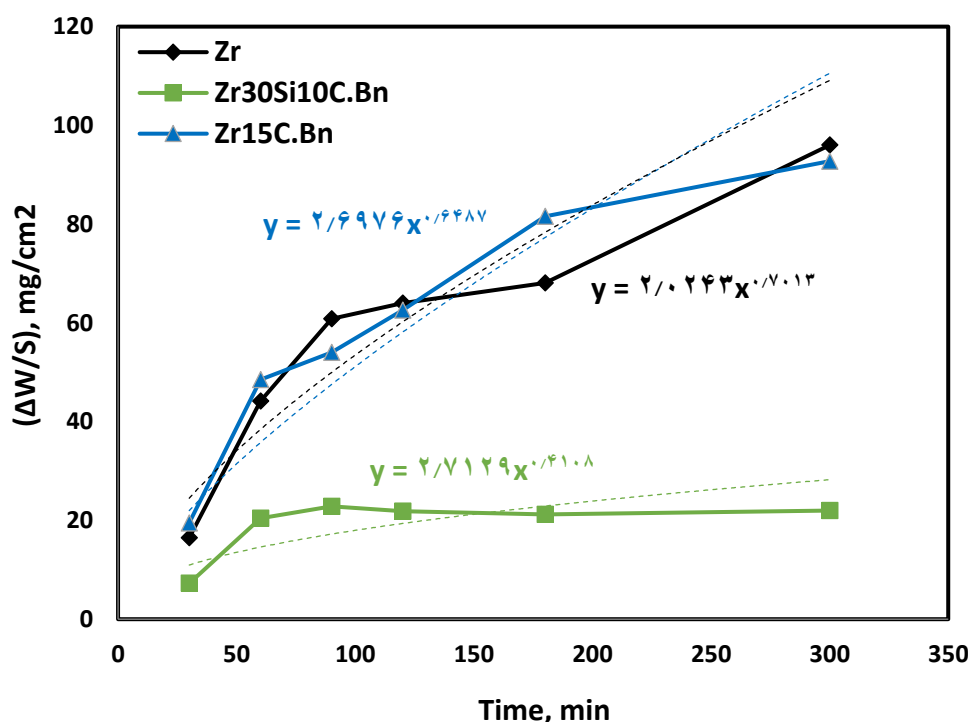
اکسیدشده (جدول ۳)، نشان می‌دهد که ضخامت لایه اکسیدشده از  $55 \mu m$  میکرومتر در نمونه  $Zr_{30}Si_{10}C.Bn$  به  $152 \mu m$  میکرومتر در نمونه  $Zr_{30}Si_{15}C.Bn$  افزایش یافته است که بیانگر کاهش مقاومت به اکسیداسیون با افزایش میزان نانوکربن سیاه است. دلیل این موضوع را می‌توان از افزایش تخلخل در نمونه  $Zr_{30}Si_{15}C.Bn$  نسبت به  $Zr_{30}Si_{10}C.Bn$  نسبت داد. همچنین شاید بتوان عدم توزیع یکنواخت نانوکربن سیاه در ریزساختار نمونه  $Zr_{30}Si_{15}C.Bn$  و آگلومره شدن آن‌ها را دلیل دیگر کاهش مقاومت به اکسیداسیون در این نمونه دانست.

### ۳-۲- سازوکار اکسیداسیون

منحنی‌های تغییرات وزن برحسب زمان اکسیداسیون تعدادی از نمونه‌ها طی اکسیداسیون در دمای  $1450^\circ C$  درجه سانتی‌گراد در شکل (۸)، ارائه شده است. بررسی منحنی‌ها نشان می‌دهد که در

$(P_{SiO} + P_{O_2})$  در لایه کاربید سیلیسیوم غنی از کربن درمقایسه با کاربید سیلیسیوم خالص می‌تواند به‌طور قابل توجهی افزایش پیدا کند (حدود  $100$  برابر).

برای بررسی بهتر این موضوع، تصاویر FESEM سطح مقطع دو نمونه  $Zr_{30}Si_{10}C.Bn$  و  $Zr_{30}Si_{15}C.Bn$  پس از اکسیداسیون در دمای  $1450^\circ C$  درجه سانتی‌گراد به مدت پنج ساعت، در شکل (۷) ارائه شده است. مشاهده می‌شود که در نمونه  $Zr_{30}Si_{10}C.Bn$  لایه اکسیدی بوروسیلیکاتی حاوی مقادیر زیادی از دانه‌های اکسید زیرکونیوم و دی بوراید زیرکونیوم است. درحالی‌که با افزایش میزان نانوکربن سیاه در نمونه  $Zr_{30}Si_{15}C.Bn$  میزان دانه‌های اکسید زیرکونیوم و دی بوراید زیرکونیوم به‌طور قابل توجهی کاهش یافته است که موید اکسیداسیون بیشتر این نمونه بوده و با نتایج تغییرات وزن گزارش شده در شکل (۵) سازگاری دارد. به‌علاوه مقادیر ضخامت لایه



شکل ۸- افزایش وزن بر واحد سطح نمونه‌های  $Zr$ ،  $Zr15C.Bn$  و  $Zr30Si10C.Bn$  برحسب زمان اکسیداسیون در دمای  $1450^\circ$  درجه سانتی‌گراد.

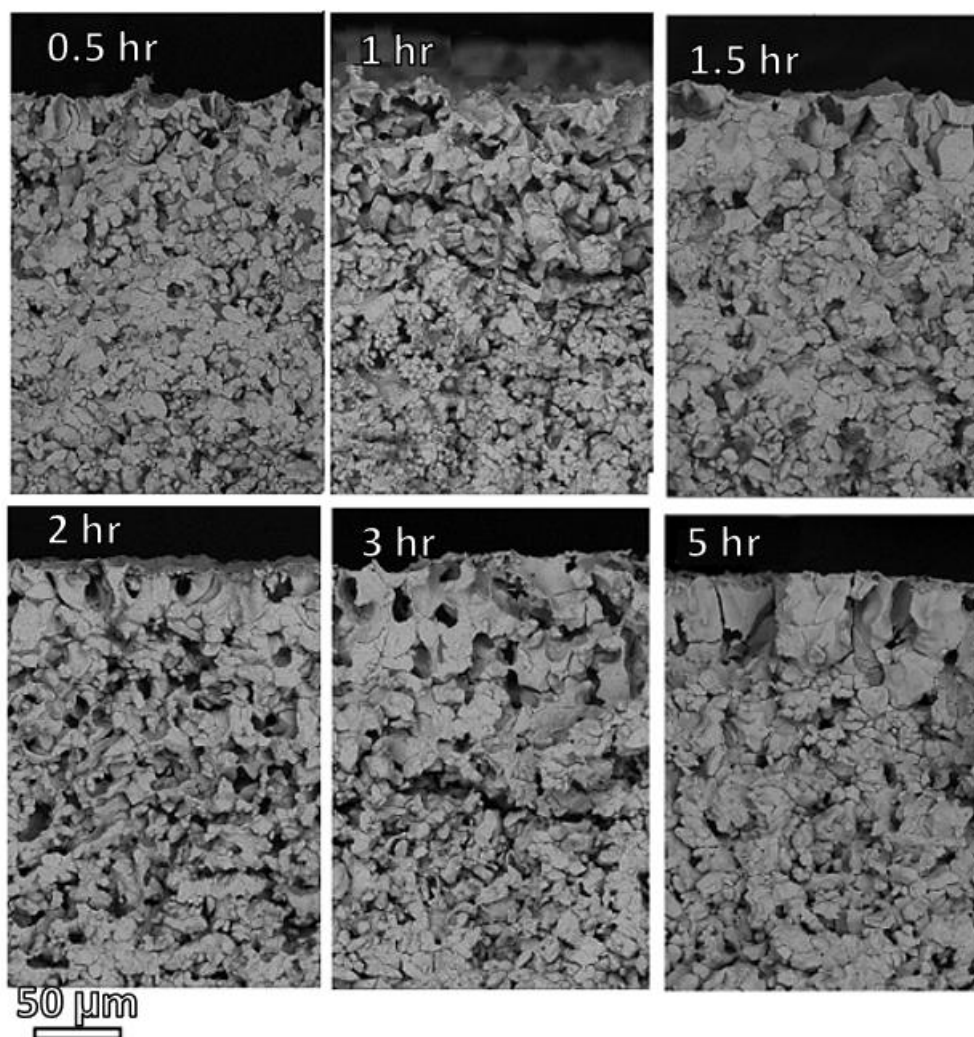
$$(\Delta W/S)^n = kt \quad (A)$$

با استفاده از منحنی‌های رسم‌شده در شکل (۸)، و رابطه (۸)، مقادیر  $n$  برای نمونه‌های  $Zr$ ،  $Zr15C.Bn$  و  $Zr30Si10C.Bn$  به ترتیب برابر  $1/42$ ،  $1/54$  و  $2/43$  به دست آمده است. با توجه اینکه مقادیر  $n$  نزدیک به دو و بیشتر بیانگر سازوکار اکسیداسیون پارابولیکی و مقادیر نزدیک به یک، بیانگر سازوکار اکسیداسیون خطی است؛ از این رو می‌توان نتیجه گرفت که در نمونه‌های  $Zr$ ،  $Zr15C.Bn$  سازوکار اکسیداسیون به سمت خطی و در نمونه  $Zr30Si10C.Bn$  پارابولیکی است. این امر نشان می‌دهد که مقاومت به اکسیداسیون در نمونه  $Zr30Si10C.Bn$  بالاتر از نمونه‌های  $Zr$ ،  $Zr15C.Bn$  است که با آنچه قبلاً پیرامون اثر مثبت افزودن  $10\%$  درصد حجمی نانوکربن سیاه و  $30\%$  درصد حجمی کاربید سیلیسیوم گفته شد، سازگاری دارد.

در شکل (۹)، تصاویر FESEM سطح مقطع نمونه  $Zr15C.Bn$  طی اکسیداسیون در دمای  $1450^\circ$  درجه سانتی‌گراد

نمونه‌های  $Zr$ ،  $Zr15C.Bn$  و  $Zr30Si10C.Bn$  با افزایش زمان اکسیداسیون، تغییرات وزن به صورت پیوسته یک روند صعودی از خود نشان می‌دهد. البته در نمونه‌های  $Zr10C.Bn$  و  $Zr30Si10C.Bn$  منحنی‌های تغییرات وزن شامل دو ناحیه مشخص است؛ ناحیه اول که در آن تغییرات وزن با زمان اکسیداسیون روند افزایشی دارد و ناحیه دوم که در آن منحنی تغییرات وزن تقریباً صاف است.

در سازوکار اکسیداسیون خطی، نرخ تغییرات وزن به صورت صعودی و در سازوکار اکسیداسیون پارابولیکی، نرخ تغییرات وزن به صورت کاهشی است. به منظور بررسی سازوکار اکسیداسیون، نمودار تغییرات  $\Delta W/S$  برحسب زمان اکسیداسیون برای نمونه‌های  $Zr$ ،  $Zr15C.Bn$  و  $Zr30Si10C.Bn$  در شکل (۸) آورده شده است. با توجه به رابطه (۸)، که در آن  $\Delta W/S$  تغییرات وزن برحسب مساحت سطح،  $t$  زمان اکسیداسیون،  $k$  نرخ ثابت اکسیداسیون،  $n$  تابع نمایی اکسیداسیون است.

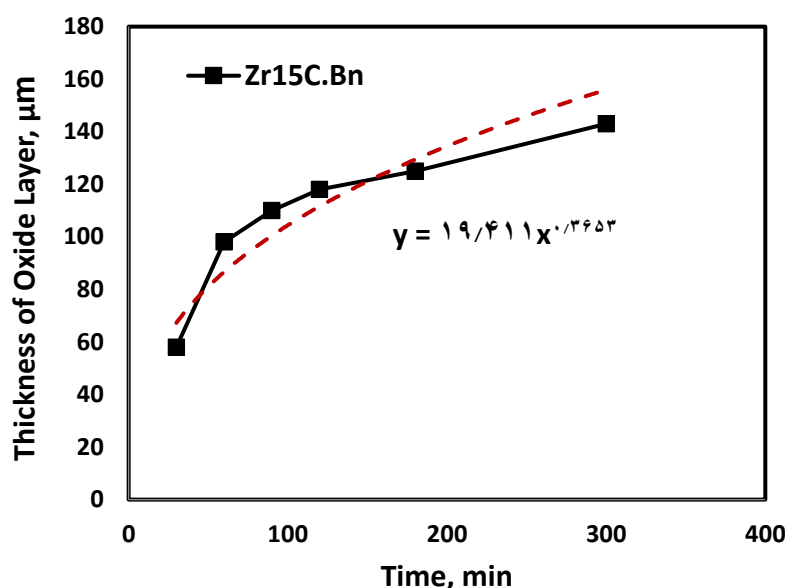


شکل ۹- تصاویر FESEM سطح مقطع نمونه  $Zr15C.Bn$  برای زمان‌های مختلف اکسیداسیون در دمای  $1450^\circ$  درجه سانتی‌گراد.

#### ۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، به منظور بررسی تأثیر نانوکربن سیاه و کاربید سیلیسیوم بر مقاومت به اکسیداسیون سرامیک زیرکونیوم دی‌بوراید، پنج نمونه با ترکیبات شیمیایی به صورت  $ZrB_2$ ،  $ZrB_2-30$ ،  $ZrB_2-15vol\%C.Bn$ ،  $ZrB_2-10vol\%C.Bn$ ،  $ZrB_2-30vol\%SiC-15vol\%C.Bn$  و  $vol\%SiC-10 vol\%C.Bn$  به روش تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای در دمای  $1850^\circ$  درجه سانتی‌گراد ساخته شدند. مقاومت به اکسیداسیون نمونه‌ها طی قرارگیری در معرض هوا در دمای  $1450^\circ$  درجه سانتی‌گراد، برای مدت زمان‌های  $0.5$ ،  $1$ ،  $1.5$ ،  $2$ ،  $3$  و  $5$  ساعت مورد بررسی قرار

برای زمان‌های مختلف  $0.5$ ،  $1$ ،  $1.5$ ،  $2$ ،  $3$  و  $5$  ساعت ارائه شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش زمان اکسیداسیون، ضخامت لایه اکسیداسیون، اندازه و میزان تخلخل‌ها افزایش یافته است. در شکل (۱۰)، ضخامت لایه اکسیداسیون برحسب زمان اکسیداسیون رسم شده است. با توجه به نمودار، مقدار  $n$  به دست آمده در این روش، برابر  $2/7$  به دست آمد که با آنچه که قبلاً پیرامون این نمونه با استفاده از روش تغییرات  $\Delta W/S$  برحسب زمان اکسیداسیون به دست آمده ( $2/43$ )، سازگاری دارد.



شکل ۱۰- ضخامت لایه اکسیدشده نمونه Zr15C.Bn برای زمان‌های مختلف اکسیداسیون در دمای  $1450^\circ$  درجه سانتی‌گراد.

زیرکونیوم" است که با حمایت معاونت پژوهشی دانشگاه آزاد اسلامی اهواز انجام شده است.

### تضاد منافع

نویسندگان مقاله اذعان دارند هیچ نوع تضاد منافی با شخص، شرکت یا سازمانی برای این پژوهش ندارند.

### سهم نویسندگان

زهره بلک: طراحی و ایده‌پردازی مطالعه، نوشتن مقاله، مدیریت منابع، اعتبارسنجی نتایج، مجری طرح. حمزه قنبری پور: جمع‌آوری داده‌ها.

گرفت. نتایج نشان داد که افزودن نانوکربن سیاه تا ۱۰ درصد حجمی به سرامیک دی بوراید زیرکونیوم، منجر به افزایش مقاومت به اکسیداسیون شد، اما افزایش این میزان به ۱۵ درصد، باعث کاهش عملکرد اکسیداسیونی نمونه‌ها گردید. درعین‌حال، ترکیب ۱۰ درصد نانوکربن سیاه به‌همراه ۳۰ درصد کاربید سیلیسیوم، عملکرد مطلوب‌تری از خود نشان داده و نمونه Zr30Si10C.Bn از بیشترین مقاومت به اکسیداسیون برخوردار است.

### تشکر و سپاسگزاری

این پژوهش مستخرج از طرح پژوهشی با عنوان "بررسی اثر نانوکربن سیاه بر مقاومت به اکسیداسیون سرامیک دی بوراید

### واژه‌نامه

1. ultra high temperatur ceramics (UHTCs)
2. spark plasma sintering (SPS)
3. thermogravimetric analysis (TGA)
4. wet ball milling
5. X-ray diffraction (XRD)
6. field emission scanning electron microscopy (FESEM)

## مراجع

- Guo SQ. Densification of  $ZrB_2$ -based composites and their mechanical and physical properties: a review. *J Eur Ceram Soc.* 2009;29(6):995–1011. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.11.008>
- Fahrenholtz WG. Thermodynamic analysis of  $ZrB_2$ -SiC oxidation: formation of a SiC-depleted region. *J Am Ceram Soc.* 2007;90(1):143–148. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01329.x>
- Rezaie A, Fahrenholtz WG, Hilmas GE. Oxidation of zirconium diboride-silicon carbide at 1500 °C at a low partial pressure of oxygen. *J Am Ceram Soc.* 2006;89(10):3240–3245. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01184.x>
- Hu P, Fahrenholtz WG, Wang Z. Oxidation mechanism and resistance of  $ZrB_2$ -SiC composites. *Corros Sci.* 2009;51(11):2724–2732. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.07.005>
- Li N, Hu P, Zhang X, Liu Y, Han W. Effects of oxygen partial pressure and atomic oxygen on the microstructure of oxide scale of  $ZrB_2$ -SiC composites at 1500 °C. *Corros Sci.* 2013;73: 44–53. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.03.061>
- Parthasarathy TA, Rapp RA, Opeka MM, Kerans RJ. A model for the oxidation of  $ZrB_2$ ,  $HfB_2$  and  $TiB_2$ . *Acta Mater.* 2007;55(17):5999–6010. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2007.07.027>
- Opeka MM, Talmy IG, Wuchina EJ, Zaykoski JA, Causey SJ. Mechanical, thermal, and oxidation properties of refractory hafnium and zirconium compounds. *J Eur Ceram Soc.* 1999;19(13-14):2405–2414. [https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(99\)00041-1](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(99)00041-1)
- Zapata-Solvas E, Jayaseelan DD, Brown PM, Lee WE. Effect of  $La_2O_3$  addition on long-term oxidation kinetics of  $ZrB_2$ -SiC and  $HfB_2$ -SiC ultra-high temperature ceramics. *J Eur Ceram Soc.* 2014;34: 3535–3548. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.06.004>
- Ghasilzade Jarvand M, Balak Z. Investigating the ZrC effect on the oxidation resistance of  $ZrB_2$ -SiC composite. *J Adv Mater Eng.* 2026;45(1):49–62. <https://doi.org/10.47176/jame.45.1.1133>
- Malae Hezarvandi S, Balak Z. Investigating the oxidation resistance of  $HfCZrCTiC$  composite at 1200 °C: the role of nano carbon black and silicon. *J Adv Mater Eng.* 2025;44(3):87–99. <https://doi.org/10.47176/jame.44.3.1089>
- Masdar A, Balak Z. Effect of milling time on the microstructure and mechanical properties of  $HfB_2$ - $ZrB_2$ - $TiB_2$  sintered via SPS. *J Adv Mater Eng.* 2025;43(4):51–68. <https://doi.org/10.47176/jame.43.4.1085>
- Simonenko EP, Papynov EK, Shichalin OO, Belov AA, Nagornov IA, Simonenko TL, et al. Reactive spark plasma sintering and oxidation of  $ZrB_2$ -SiC and  $ZrB_2$ -HfB<sub>2</sub>-SiC ceramic materials. *Ceramics* 2024;7(4): 1566–1583. <https://doi.org/10.3390/ceramics7040101>
- Petry NC, Unruh AS, Feng B, Ionescu E, Galetz MC, Lepple M. Oxidation resistance of  $ZrB_2$ -based monoliths using polymer-derived Si(Zr,B)CN as sintering aid. *J Am Ceram Soc.* 2022;105(8):5380–5394. <https://doi.org/10.5445/IR/1000145118>
- Ghassemi Kakroudi M, Danesh AM, Shahedi Asl M, Pourmohammadi Vafa N, Rabizadeh T. Hot pressing and oxidation behavior of  $ZrB_2$ -SiC-TaC composites. *Ceram Int.* 2020;46(3):3725–3730. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.093>
- Savari V, Balak Z, Shahdeifar V. Combined and alone addition effect of nano carbon black and SiC on the densification and fracture toughness of SPS-sintered  $ZrB_2$ . *Diamond Relat Mater.* 2022;128:109244. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2022.109244>
- Shahriari Asl M, Balak Z. Sinterability and flexural strength of monolithic  $ZrB_2$ : role of nanocarbon black and SiC. *Carbon Lett.* 2023;33(6):1689–1697. <https://doi.org/10.1007/s42823-023-00523-1>
- Basu B. Toughening of Yttria-Stabilised Tetragonal Zirconia Ceramics. *Int Mater Rev.* 2005;50(4):239–256. <https://doi.org/10.1179/174328005X41113>
- Jin HJ, Xia Z, Qingxuan Z, Weihua X. Oxidation of  $ZrB_2$ -SiC-graphite composites under low oxygen partial pressures of 500 and 1500 Pa at 1800 °C. *J Am Ceram Soc.* 2016;99(7):1–7. <https://doi.org/10.1111/jace.14232>
- Ho CJ, Tuan WH. Phase stability and microstructure evolution of yttria-stabilized zirconia during firing in a reducing atmosphere. *Ceram Int.* 2011;37(4):1401–1407. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.01.008>
- Rezaie A, Fahrenholtz WG, Hilmas GE. The effect of a graphite addition on oxidation of  $ZrB_2$ -SiC in air at 1500 °C. *J Eur Ceram Soc.* 2013;33(2):413–421. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.09.016>
- Chen H, Miao S. High temperature oxidation behavior of  $ZrB_2$ -SiC-graphite composite heated by high electric current. *Adv Mater Res.* 2010;105:162–164. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.105-106.162>
- Jin H, Miao S, Zhang X, Zeng Q, Niu J. Effects of oxidation temperature, time, and ambient pressure on the oxidation of  $ZrB_2$ -SiC-graphite composites in atomic oxygen. *J Eur Ceram Soc.* 2016;36(8):1855–1861. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.040>
- Hu P, Fahrenholtz WG, Wang Z. Oxidation mechanism and resistance of  $ZrB_2$ -SiC composites. *Corros Sci.* 2009;51(11):2724–2732. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.07.005>