بررسی تأثیر افزودن ذرات دی سلیسید مولیبدن، کاربید بور و کاربید سیلیسیم بر استحکام خمشی و رفتار تف‌جوشی بدون فشار کامپوزیت فوق دما بالای ZrB_2-HfB_2

مهری مشهدی، علیرضا عبدالهی* و زینب نصیری

مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر- تهران

(دریافت مقاله: ۱۳۹۲/۱/۲۸- دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۲/۸/۱۵)

چکیده – در این تحقیق، کامپوزیت ZrB_2-HfB_2 به روش تف‌جوشی بدون فشار تولید و از پودرهای SiC، $MoSi_2$ و B_4C به عنوان افزودنی استفاده شد. برای ساخت نمونه‌های کامپوزیتی، ابتدا پودر ZrB_2 به مدت ۲ ساعت آسیاب و سپس ذرات تقویت کننده به آن اضافه شد. مخلوط کامپوزیتی حاصل با استفاده از فرایندپرس هم فشار سرد (CIP) شکل داده شد و پس از پیرولیز، در دو دمای ۲۱۰۰°C و ۲۱۵۰°C تحت عملیات تف‌جوشی قرار گرفت. برای مقایسه اثرات افزودنی‌های مختلف بر رفتار تف‌جوشی بدون فشار و خواص مکانیکی کامپوزیت ZrB_2-HfB_2 از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به طیف‌سنج EDS، آزمون خمش و اندازه گیری سرعت صوت به روش التراسونیک (برای اندازه‌گیری مدول الاستیک) استفاده شد. با توجه به نتایج به دست آمده، نمونه‌های حاوی ذرات $MoSi_2$ و SiC نانو بیش‌ترین میزان استحکام خمشی را دارا بودند. علاوه بر این، استحکام خمشی نمونه‌ها با افزایش دمای تف‌جوشی از ۲۱۰۰°C به ۲۱۵۰°C افزایش یافت که بیانگر بهبود فرایندتف‌جوشی در دمای ۲۱۵۰°C است.

واژگان کلیدی: کامپوزیت ZrB_2-HfB_2، سرامیک‌های فوق دما بالا، استحکام خمشی، تف‌جوشی بدون فشار

Investigation of Molybdenum Disilicide, Boron Carbide and Silicon Carbide Particles on Flexural Strength and Pressureless Sintering Behavior of ZrB_2-HfB_2 Ultra High Temperature Composite

M. Mashhadi, A. Abdollahi* and Z. Nasiri

Faculty of Materials & Manufacturing Processes, Malek-e-Ashtar University of Technology

* مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: alirezaabdollahi1366@gmail.com

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.2.8.6]

Abstract: *In this study, ZrB_2-HfB_2 composite was produced by pressureless sintering method. $MoSi_2$ B_4C and SiC particles were used as reinforcement. ZrB_2 powder was milled in planetary ball mill apparatus and then reinforcement particles were added to the milled powder. The composite powders were then CIPed and sintered at 2100°C and 2150°C. Scanning electron microscopy (SEM) with an energy dispersive X-ray spectrometer (EDS), flexural test, and resonance frequency method were used to compare the added particle effects on mechanical properties and pressureless sintering behavior of ZrB_2-HfB_2 composite. The analysis showed that the ZrB_2-HfB_2-$MoSi_2$-SiCnano composite displays the largest gain in flexural strength. Furthermore, increasing the sintering temperature leads to an increase in flexural strength of samples.*

Keywords: *ZrB_2-HfB_2 composite, Ultra high temperature ceramics, Flexural strength, Pressureless sintering*

۱- مقدمه

امروزه نیاز به مواد جدیدی که علاوه بر قابلیت کارکرد در اتمسفرهای اکسیدی و خورنده بتوانند دماهای بالاتر از ۲۰۰۰°C را به مدت زمان طولانی تحمل کنند، برای کاربرد در صنایع مختلف به ویژه صنعت هوافضا به شدت احساس می‌شود. سرامیک‌های فوق دما بالا(UHTCs) ، که به‌عنوان گروهی از مواد پیشرفته شناخته می‌شوند، بهترین گزینه برای رفع این نیازهااند. کاربردهای هوافضایی مواد UHTC یک رنج وسیعی از مواد حفاظت حرارتی[۲] در فضاپیماهای مافوق صوت یا هواپیماهای ورود مجدد به جو، قطعات حساس در سیستم‌های پیش‌رانش، لبه‌های هدایت کننده، سازه‌های گرمایی و ... را شامل می‌شود. این گروه از مواد شامل بوریدها، کاربیدها و نیتریدهای فلزات انتقالی مانند ZrB_2، HfB_2، ZrC، TaC، HfC، HfN و ... هستند که دارای خواص ویژه‌ای مانند نقطه ذوب بالا، سختی بالا و مقاومت نسبتاً خوب در برابر اکسیداسیون در محیط‌های خورنده اند [۱].

تحقیقات در زمینه این سرامیک‌ها برای نخستین بار در سال‌های ۱۹۷۰-۱۹۵۰ در آزمایشگاه‌های روسیه و امریکا صورت گرفت[۱]. در سال ۱۹۶۰ تحقیقات در مورد این مواد توسط شرکت Man lab آغاز و توسط مؤسسه آزمایشگاهی نیروی هوایی (AFM)، براساس یک برنامه مطالعاتی انجام شد [۲و۳]. اساس و پایه ارزیابی سرامیک‌های فوق دما بالا و نیز کامپوزیت‌های بر پایه آن‌ها در بسیاری از سازمان‌ها از جمله سازمان نیروی هوایی آمریکا (ناسا)، سازمان تحقیقاتی ایتالیا (CIRA) ، ارتش و بسیاری از دانشگاه‌ها، توسعه یافت. سازمان ناسا کار بر روی سرامیک‌های فوق دما بالا را در سال ۱۹۹۰ میلادی شروع کرد و در سال ۱۹۹۷ و ۲۰۰۰ با نیروی هوایی و آزمایشگاه ملی ساندیا شروع به همکاری کرد. ناسا دو پرواز آزمایشی با لبه‌های هدایت کننده SHARP-B1 و SHARP-B2 از جنس سرامیک‌های UHTC را انجام داد [۴].

یکی از کاربردهای سرامیک‌های فوق دما بالا ، پوشش‌دهی ذرات سوخت هسته‌ای (توریوم و اورانیوم) در نیروگاه‌های هسته‌ای است [۵]. علاوه بر این از این مواد در ساخت راکتورهای هسته‌ای فوق دما بالا[۳]، جاذب‌های خورشیدی[۴]و سیستم‌های خورشیدی متمرکز کننده دما بالا[۵] نیز استفاده می‌شود [۶].

یکی از قطعاتی که در کاربردهای هوافضا شرایط محیطی بسیار حساس و پیچیده‌ای را تحمل می‌کند نازل است. یکی از قسمت‌های کلیدی نازل، گلویی نازل[۶] است که شرایط کاری آن بسیار سخت و بحرانی است. موادی که برای ساخت گلویی نازل مورد استفاده قرار می‌گیرند، باید توانایی تحمل دماهای بسیار بالا را در محدوده زمانی ۲ ثانیه تا بیش از یک دقیقه داشته باشند [۷]. از آنجایی که فراورده های به وجود آمده در اثر احتراق (شامل گازها و قطرات کوچک مذاب) با دمای بسیار بالا (نزدیک به ۲۵۰۰ درجه سانتی‌گراد) و سرعتی نزدیک به سرعت صوت به بدنه نازل برخورد می‌کنند، نازل باید مقاومت سایشی، فرسایشی و خوردگی بسیار زیاد و استحکام خزشی بالایی داشته باشد. به‌علاوه، نازل باید قابلیت تحمل شوک‌های گرمائی بسیار زیادی را که در اثر احتراق سوخت به وجود می‌آید داشته باشد [۸]. به عنوان نمونه، دیکرشن[۷] و همکارانش [۸] در پژوهش‌های خود به تولید نازل از جنس کامپوزیت‌های UHTC پرداخته‌اند و کارایی آن را در موتور Pi-K (آزمایشگاه تحقیقاتی نیروی هوایی) مورد بررسی قرار دادند. نتایج

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.2.8.6]

تحقیقات آن‌ها نشان می‌دهد که گلویی نازل پس از انجام تست تا حد زیادی سالم باقی می‌ماند و شرایط بسیار شدید فرسایشی و شوک گرمایی را تحمل می‌کند.

برونو[8] و همکارانش [۷] نیز گلویی نازل از جنس کاربید تانتالیوم را از طریق پیوند نفوذی[9] بین رینگ فلزی (از جنس تانتالیوم) و پوشش سرامیکی روی آن تولید کردند. به عبارت بهتر، این روش شامل فورج یک لایه سرامیکی بر روی رینگ تانتالیومی در دما و فشار بالاست. البته علاوه بر TaC، گلویی نازل را می‌توان از ZrC، HfC و NbC نیز ساخت، با این تفاوت که جنس رینگ فلزی مورد استفاده به جای تانتالیوم باید از جنس زیرکونیوم، هافنیوم یا نایوبیوم باشد [۷].

در تحقیق دیگری،مونتورد[10] و همکارانش [۹] قطعاتی از جنس کامپوزیت‌های ZrB_2-SiC و ZrB_2-SiC-HfB_2 را با استفاده از روش پرس داغ[11] و ماشین‌کاری EMD[12] تولید کردند. برلی[13] و همکارانش [۱۰] نیز با استفاده از مدل المان محدود[14] به بررسی توزیع گرما در قطعات ساخته شده از جنس کامپوزیت ZrB_2-SiC پرداخته‌اند.

شاید بتوان گفت از بین سرامیک‌های فوق دما بالا، کامپوزیت‌های بر پایه ZrB_2 و HfB_2 مناسب‌ترین گزینه‌ها برای کاربرد در صنعت هوافضا باشند، چرا که مقاومت به اکسیداسیون ترکیبات بر پایه دی‌بوریدها به دلیل تشکیل اکسیدهای چندلایه که شامل اکسیدهای دیرگداز (به عنوان جزء اصلی ترکیب) و فازهای شیشه‌ای هستند، بهتر است [۱].

یکی از ساده‌ترین روش‌ها در تولید کامپوزیت‌های بر پایه ZrB_2، روش تف‌جوشی بدون فشاراست. به این صورت که پس از آماده‌سازی مواد اولیه، مرحله شکل‌دهی در یک پرس تک‌محوره صورت می‌گیرد و قطعه بی‌درنگ وارد دستگاه پرس هم فشارسرد(CIP) می‌شود. در نهایت فرایندتف‌جوشی در دمای ۲۰۰۰-۲۲۰۰°C انجام می‌شود. برای تسهیل در فرایند ساخت و در نتیجه بهبود خواص کامپوزیت‌های بر پایه ZrB_2، در این روش از کمک تف‌جوش استفاده می‌کنند. این کمک تف‌جوش‌ها یا از نوعی هستند که تولید فاز مایع می‌کنند و یا از نوعی که با حذف ناخالصی‌های اکسیدی فرایند را بهبود می‌بخشند [۱۱]. از جمله این افزودنی‌هایی می‌توان به فلزاتی نظیر Fe و Ni یا سرامیک‌هایی مانند SiC و Si_3N_4، B_4C و $MoSi_2$ اشاره کرد [۱۲]. بررسی‌های انجام شده بر روی کامپوزیت‌های بر پایه ZrB_2 نشان می‌دهد که بهترین کامپوزیت برای کاربرد در نازل و لبه‌های هدایت‌کننده فضاپیماهای مافوق صوت و ورود مجدد به جو، کامپوزیت ZrB_2-HfB_2 می‌باشد. به همین دلیل در این تحقیق به بررسی اثر افزودنی‌های SiC نانو و میکرون، $MoSi_2$ و B_4C بر خواص مکانیکی و رفتار تف‌جوشی بدون فشار کامپوزیت ZrB_2-HfB_2 پرداخته شده است.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد

در این تحقیق کامپوزیت ZrB_2 - HfB_2 به روش تف‌جوشی بدون فشار تولید شد. از پودرهای SiC در دو مقیاس نانو و میکرون، $MoSi_2$ و B_4C به عنوان تقویت‌کننده استفاده شد. با توجه به مطالعات قبلی انجام شده بر روی کامپوزیت‌های ZrB_2-SiC، مقدار SiC نانو و میکرون مورد استفاده به ترتیب ۱۰ و ۱۵ درصد وزنی در نظر گرفته شد. در جدول (۱) مشخصات پودرهای مورد استفاده نشان داده شده است.

۲-۲- تف‌جوشی بدون فشار

برای ساخت نمونه‌های کامپوزیتی، ابتدا پودر ZrB_2 به همراه اتانول به مدت ۲ ساعت در دستگاه آسیاب ماهواره‌ای[15] با سرعت ۲۰۰rpm و با نسبت گلوله به پودر ۱۰:۱ آسیاب شد. سپس ذرات HfB_2، B_4C و $MoSi_2$ با پودر ZrB_2 آسیاب شده مخلوط و در نهایت ذرات SiC نانو و میکرون به طور جداگانه به آن اضافه شد. مخلوط کامپوزیتی تولید شده با استفاده از فرایند پرس سرد در فشار ۹۰MPa به صورت نمونه‌های استاندارد آزمون خمش (با ابعاد ۱۲mm×۱۲×۵۶) پرس شده و سپس برای افزایش استحکام خام اولیه، تحت فرایند پرس هم

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.2.8.6]

فشار سرد (دستگاه ساخت کشور آلمان مدل KIP500E-KIP100E) با فشار (۲۰۰MPa) ۲۰۰۰bar قرار گرفت. پس از آماده‌سازی نمونه‌ها، برای حذف رزین، نمونه‌ها در یک کوره لوله‌ای (Exciton-Ex.1200-75-7/5TH 3Z SPLIT) تحت اتمسفر آرگون در دمای ۱۰۰۰°C و با سرعت گرمایش ۱°C/min پیرولیز شدند. فرایند تف‌جوشی بدون فشار نیز در دو دمای ۲۱۰۰°C و ۲۱۵۰°C در یک کوره القایی و در یک محفظه گرافیتی تحت خلاء به مدت ۱ ساعت و با سرعت گرمایش ۱۰°C/min انجام شد. در جدول (۲) نام و ترکیب نمونه‌های ساخته شده در این تحقیق نشان داده شده است. در شکل (۱) نیز نمونه‌های آزمون خمش پس از انجام فرایند تف‌جوشی در دو دمای ۲۱۰۰ و ۲۱۵۰ درجه سانتی‌گراد دیده می‌شوند.

برای مقایسه اثرات افزودنی‌های $MoSi_2$، B_4C و ذرات SiC میکرون و نانو بر رفتار تف‌جوشی بدون فشار کامپوزیت ZrB_2 - HfB_2 و خواص مکانیکی آن از میکروسکوپ الکترونی روبشی[۱۶] (مدل XMU VEGA-II ساخت شرکت TESCAN) مجهز به طیف‌سنج EDS، آزمون خمش طبق استاندارد ASTM C1161 با استفاده از دستگاه یونیورسال Zwick Roell Z005، اندازه‌گیری سرعت صوت به روش التراسونیک (برای اندازه‌گیری مدول الاستیک) [۱۳] و درصد انقباض استفاده شد. لازم به ذکر است که با داشتن وزن و ابعاد نمونه‌ها قبل و بعد از فرایندتف‌جوشی ، می‌توان میزان تغییرات وزن و هم چنین درصد انقباض را محاسبه کرد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- تغییرات وزن و درصد انقباض نمونه‌ها بعد از تف‌جوشی در دو دمای ۲۱۰۰°C و ۲۱۵۰°C

تغییرات وزن بعد از تف‌جوشی از اهمیت بالایی برخوردار است، به طوری که در بیان میزان قابلیت تف‌جوشی نمونه‌ها تأثیر به سزایی دارد. در شکل‌های(۲) و(۳) به ترتیب مقادیر تغییرات وزن و درصد انقباض نمونه‌ها پس از تف‌جوشی در دماهای ۲۱۰۰°C و ۲۱۵۰°C آورده شده است.

از مقایسه داده‌های شکل‌های(۲) و(۳)، بیشتر بودن درصد انقباض نمونه‌های حاوی ذرات SiC نانو نسبت به نمونه‌های حاوی ذرات SiC میکرون قابل مشاهده است که این نشان‌دهنده بهبود رفتار تف‌جوشی ZrB_2 در حضور فاز تقویت‌کننده SiC نانو است که این به دلیل انرژی سطحی بیش‌تر و در نتیجه تف‌جوشی‌پذیری بهتر ذرات SiC نانو نسبت به ذرات SiC میکرون است. نکته دیگری که در شکل(۳) باید به آن توجه کرد این است که درصد انقباض نمونه‌های دارای $MoSi_2$ از درصد انقباض نمونه‌های حاوی B_4C بیش‌تر است که این نشان‌دهنده تأثیر بهتر $MoSi_2$ بر فرایند تف‌جوشی و فشرده‌سازی[۱۷] نسبت به ذرات B_4C است. به‌طور کلی استفاده از فلز مولیبدن (Mo) یا $MoSi_2$ به‌عنوان افزودنی در کامپوزیت‌های بر پایه ZrB_2 انرژی فعال‌سازی لازم برای فرایندفشرده‌سازی را کاهش می‌دهد. بنابراین افزودن Mo یا $MoSi_2$ باعث تسریع نفوذ اتم‌ها شده، به همین دلیل منجر به بهبود فرایندفشرده‌سازی می‌شود که در نهایت چگالی افزایش و درصد تخلخل کاهش می‌یابد [۱۱]. علاوه بر این همان‌طور که در شکل (۳) مشاهده می‌شود در مورد تمامی نمونه‌ها درصد انقباض در دمای ۲۱۵۰°C نسبت به دمای ۲۱۰۰°C بیش‌تر است که این مسئله بیانگر بهبود فرایند تف‌جوشی با افزایش دما است.

۳-۲- تأثیر دمای تف‌جوشی و نوع فاز تقویت کننده بر خواص مکانیکی نمونه‌ها

۳-۲-۱- بررسی تأثیر فاز تقویت‌کننده $MoSi_2$

در شکل‌های (۴) و (۵) به ترتیب مقادیر استحکام خمشی و مدول الاستیک نمونه‌های تف‌جوشی شده در در دو دمای ۲۱۰۰°C و ۲۱۵۰ °C درجه سانتی‌گراد آورده شده است. در شکل‌های (۶) تا (۱۰) نیز تصاویر سطح شکست نمونه‌ها به همراه تحلیل EDS از زمینه (نقطه Z) و ذرات تقویت کننده (نقاط S، B و M) نمایش داده شده است.

همان طور که در شکل‌های (۴) و (۵) دیده می‌شود، بیشترین استحکام و مدول مربوط به نمونه ZSnMH و دمای

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.2.8.6]

جدول ۱- مشخصات پودرهای مورد استفاده در این تحقیق

نوع ماده	کشور تولید کننده	متوسط اندازه ذرات
ZrB_2	روسیه	۱۰میکرومتر
SiCnano	روسیه	۴۰ نانومتر
SiCmicron	روسیه	<۱۰میکرومتر
HfB_2	روسیه	۵ میکرومتر
B_4C	روسیه	۲۰میکرومتر
$MoSi_2$	روسیه	<۱۰میکرومتر

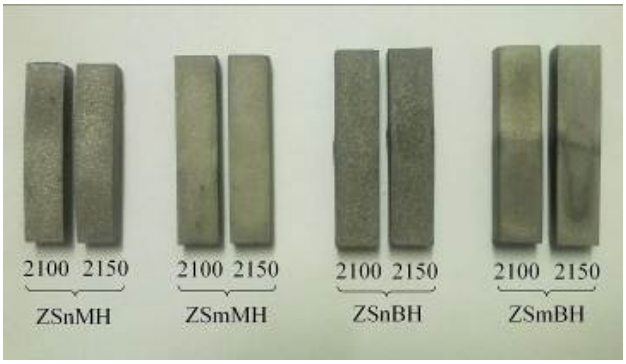
جدول ۲- مشخصات و ترکیب نمونه‌های ساخته شده در این تحقیق

نام نمونه	ترکیب	درصد وزنی
ZSmMH	ZrB_2	۶۶
	SiCm	۱۵
	HfB_2	۱۵
	$MoSi_2$	۴
ZSnMH	ZrB_2	۷۱
	SiCn	۱۰
	HfB_2	۱۵
	$MoSi_2$	۴
ZSnBH	ZrB_2	۷۲
	SiCn	۱۰
	HfB_2	۱۵
	B_4C	۳
ZSmBH	ZrB_2	۶۷
	SiCm	۱۵
	HfB_2	۱۵
	B_4C	۳

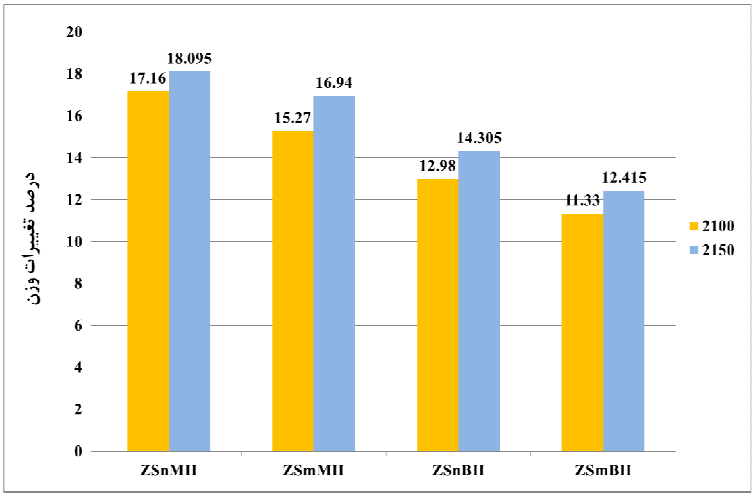
تف‌جوشی ^{O}C ۲۱۵۰ است. کم ترین مدول و استحکام نیز متعلق به نمونه ZSmBH و دمای تف‌جوشی ^{O}C ۲۱۰۰ است. علاوه بر این، هم برای نمونه‌های حاوی ذرات $MoSi_2$ و هم نمونه‌های حاوی ذرات B_4C، حضور ذرات SiC نانو باعث بهبود خواص مکانیکی شده است. در پژوهش‌های قبلی انجام شده نیز ثابت شده است که کاهش اندازه ذرات SiC استحکام خمشی کامپوزیت ZrB_2-SiC را بهبود می‌بخشد [۱۰و۱۵].

نتایج به‌دست آمده در این تحقیق نیز نشان می‌دهند که در کامپوزیت‌های ZrB_2-HfB_2-$MoSi_2$ و ZrB_2-HfB_2-B_4C با کاهش اندازه ذرات SiC، استحکام و مدول افزایش پیدا کرده است، یعنی استحکام و مدول نمونه حاوی SiC نانو از نمونه حاوی SiC میکرون بیش تر است. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت

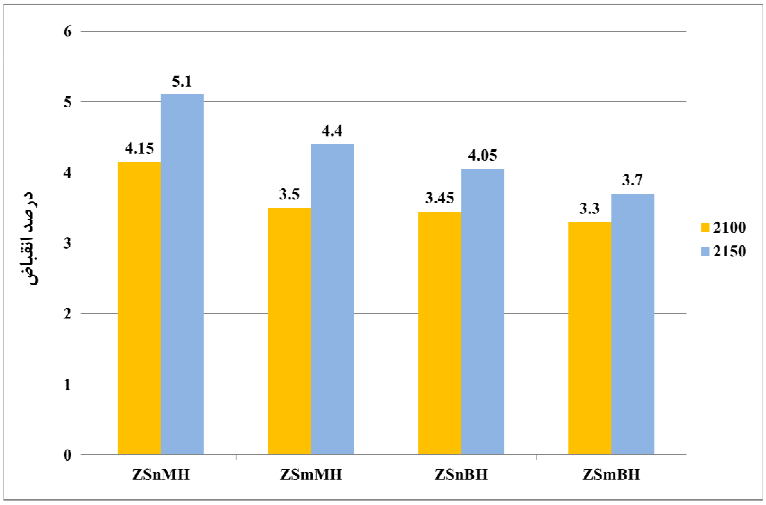
[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.2.8.6]



شکل ۱- تصویر نمونه‌های تست خمش ساخته شده در این تحقیق

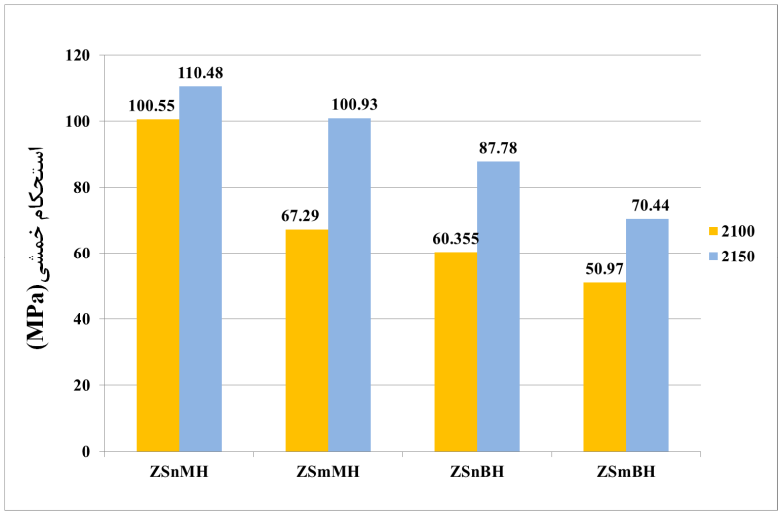


شکل ۲- تغییرات وزن نمونه‌ها بعد از تف‌جوشی در در دماهای ۲۱۰۰°C و ۲۱۵۰°C

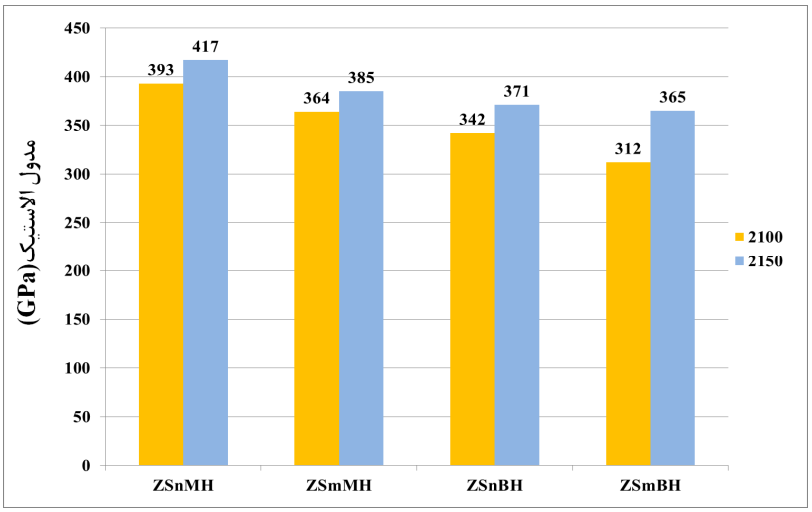


شکل ۳- درصد انقباض نمونه‌ها بعد از تف‌جوشی در در دماهای ۲۱۰۰°C و ۲۱۵۰°C

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.2.8.6]



شکل ۴- مقادیر استحکام خمشی نمونه‌های تف‌جوشی شده در دماهای ۲۱۰۰°C و ۲۱۵۰°C

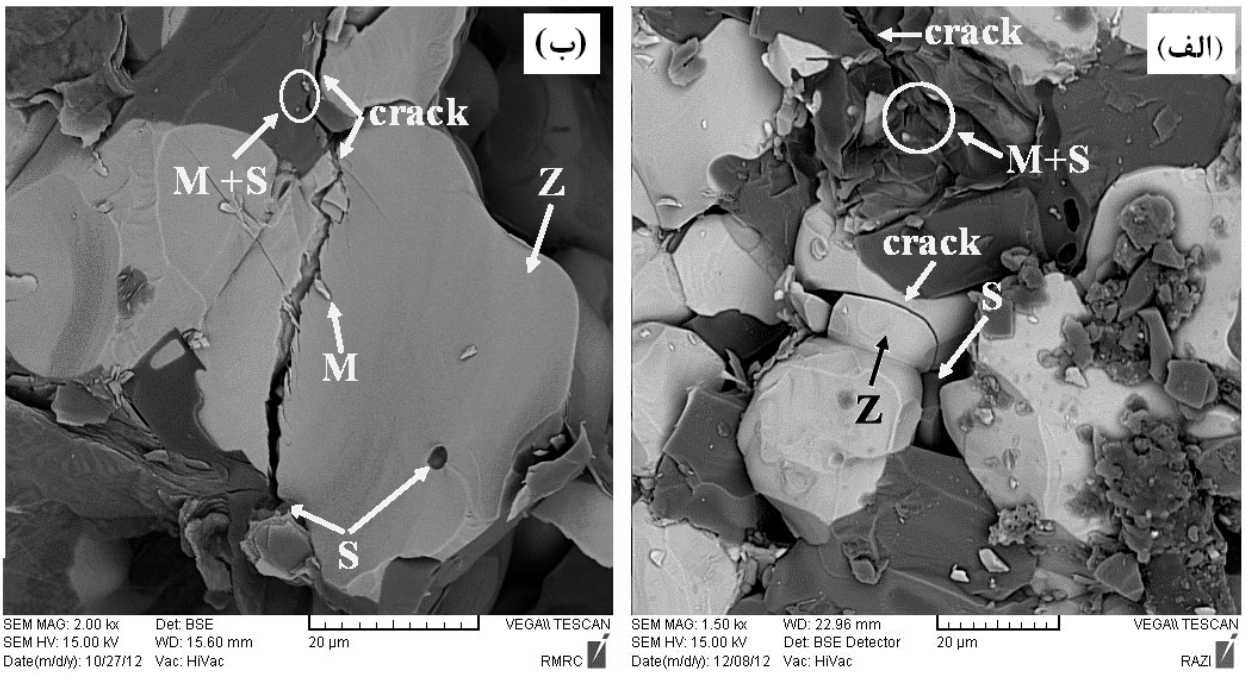


شکل ۵- مدول الاستیک نمونه‌های تف‌جوشی شده در دماهای ۲۱۰۰°C و ۲۱۵۰°C درجه سانتی‌گراد

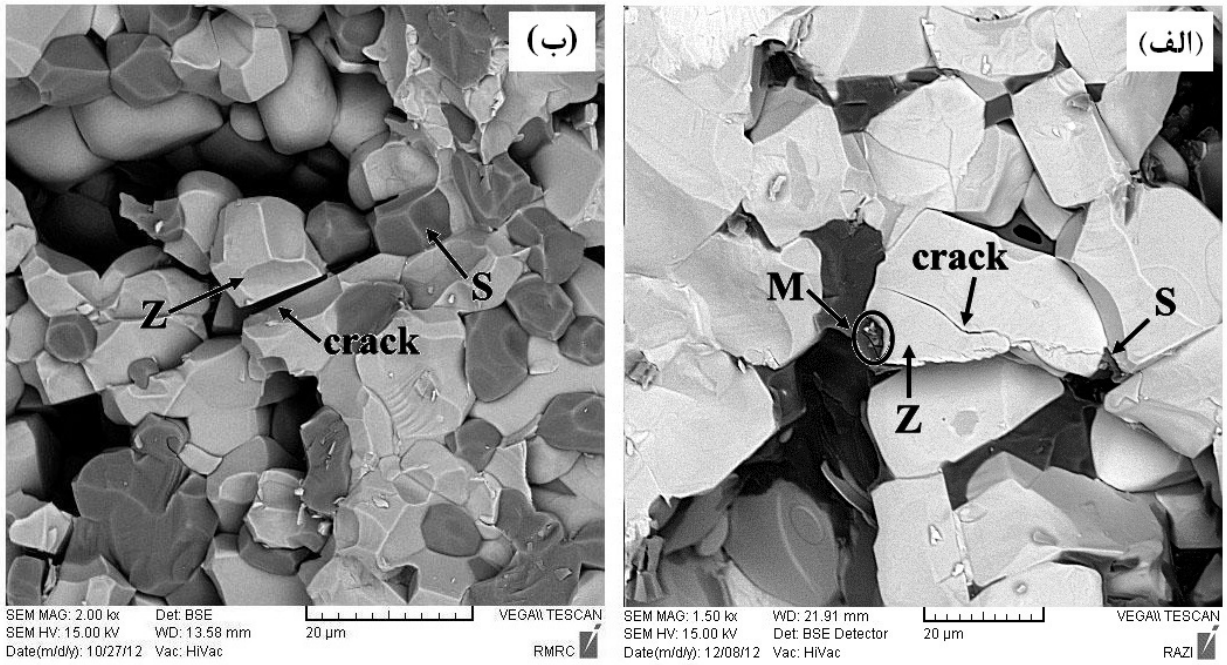
که حضور ذرات SiC نانو باعث افزایش خواص مکانیکی می‌شود. از طرفی حضور نانو ذرات تحرک پذیری مرزدانه‌ها را کاهش می‌دهند. ذرات SiC نانو با ممانعت از حرکت مرزدانه‌ها از رشد دانه‌های زمینه جلوگیری می‌کنند و موجب افزایش خواص کامپوزیت می‌شوند. یکی دیگر از دلایل افزایش استحکام نمونه‌های حاوی نانو ذرات SiC تغییر مسیر مداوم ترک است. این تغییر مسیر به دلیل تغییر شکل مرزدانه‌ها در اثر نفوذ نانو ذرات به داخل آن‌ها است که در نهایت منجر به کاهش انرژی ترک و افزایش استحکام کامپوزیت می‌شود. شکل ۶-(ب) حضور نانو ذرات SiC در مرز دانه‌های زمینه و در داخل دانه‌ها را نشان می‌دهد.

دلیل دیگری که می‌توان برای افزایش استحکام در نمونه‌های دارای نانوذرات SiC بیان کرد حضور نانو ذرات SiC در مسیر حرکت ترک است که یا باعث تغییر مسیر ترک شده یا آن را متوقف می‌کند (شکل‌های (۶) و(۸)). در هر دو حالت حضور نانو ذرات با کاهش انرژی ترک موجب افزایش استحکام کامپوزیت می‌شود. به عبارت بهتر، افزایش استحکام نمونه‌های حاوی ذرات SiC نانو را می‌توان با استفاده از تأثیرات

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.2.8.6]



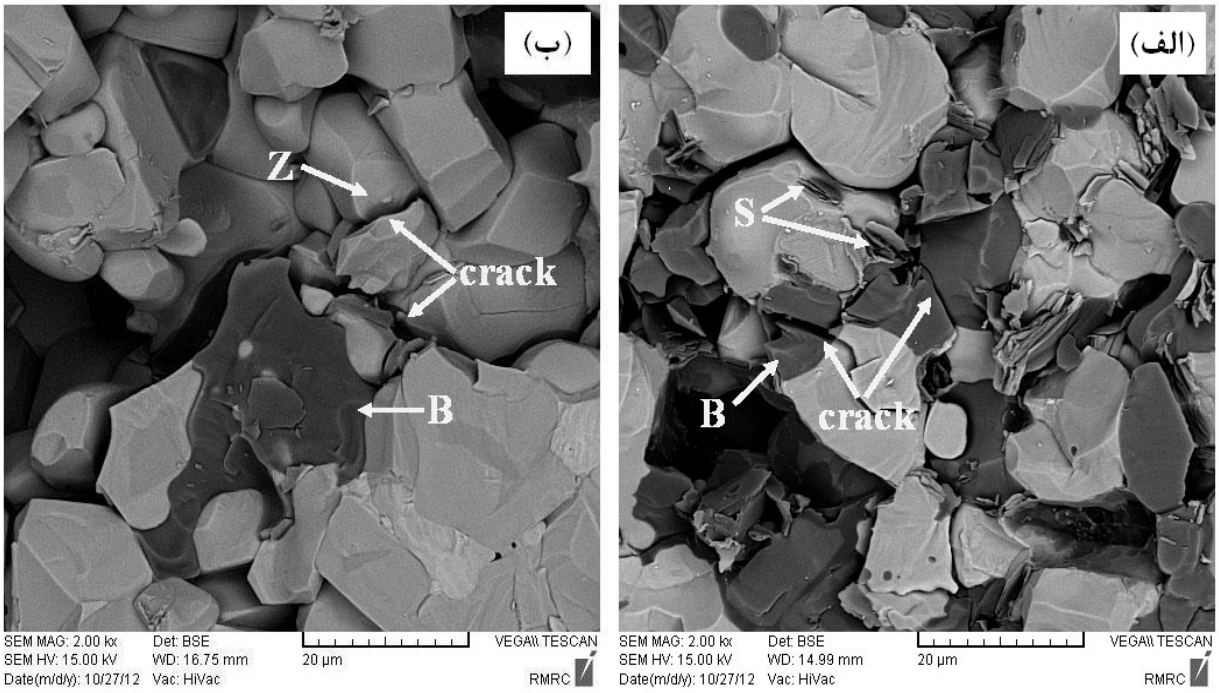
شکل ۶- تصویر سطح شکست نمونه ZSnMH تف‌جوشی شده در دمای: (الف) ^{O}C ۲۱۰۰ و (ب)^{O}C ۲۱۵۰



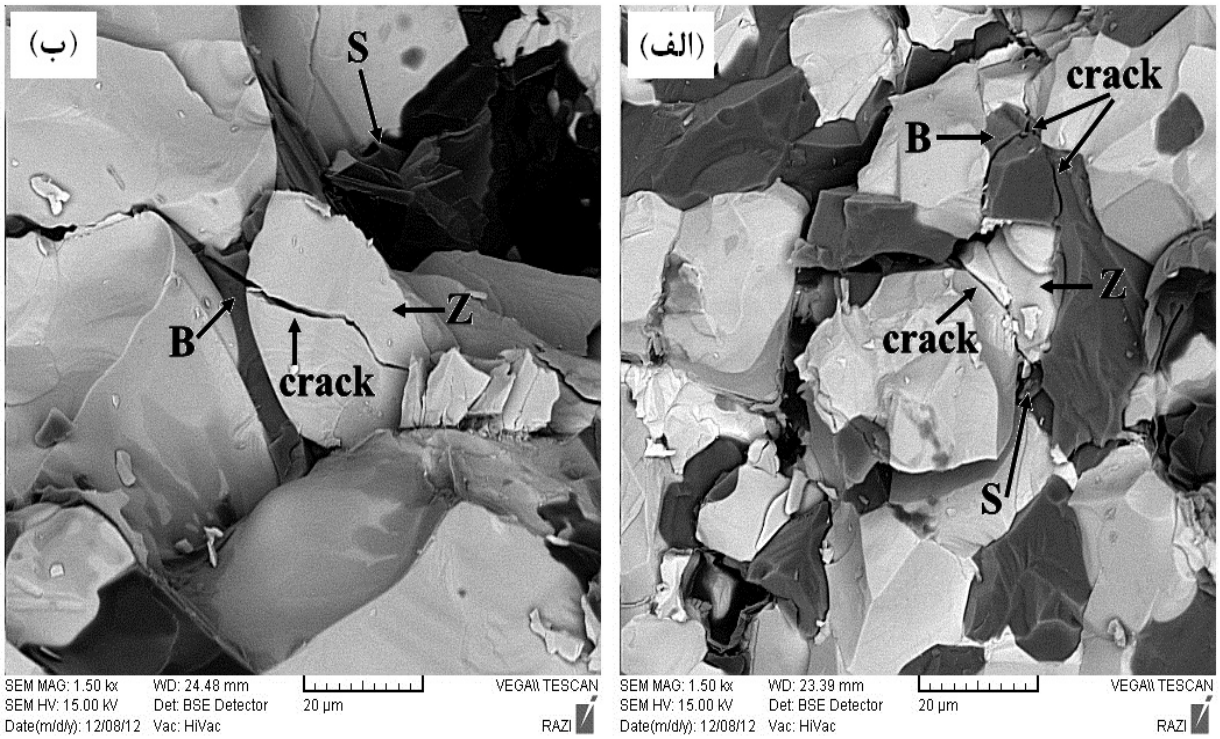
شکل ۷- تصویر سطح شکست نمونه ZSmMH تف‌جوشی شده در دمای: (الف)^{O}C ۲۱۰۰ و (ب)^{O}C ۲۱۵۰

متقابل ذرات SiC و ترک توجیه کرد. در برخورد ترک با ذرات SiC دو حالت ممکن است رخ دهد. اول آن که ترک ذرات SiC را بشکند و دوم آن‌که ترک در اثر برخورد با ذرات SiC، آن‌ها را دور بزند [۱۴]. در حالت اول، ترک باید انرژی بسیار

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.2.8.6]



شکل ۸- تصویر سطح شکست نمونه ZSnBH تف‌جوشی شده در دمای: (الف)^{O}C ۲۱۰۰ و (ب)^{O}C ۲۱۵۰



شکل ۹- تصویر سطح شکست نمونه ZSmBH تف‌جوشی شده در دمای: (الف)^{O}C ۲۱۰۰ و (ب)^{O}C ۲۱۵۰

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.2.8.6]

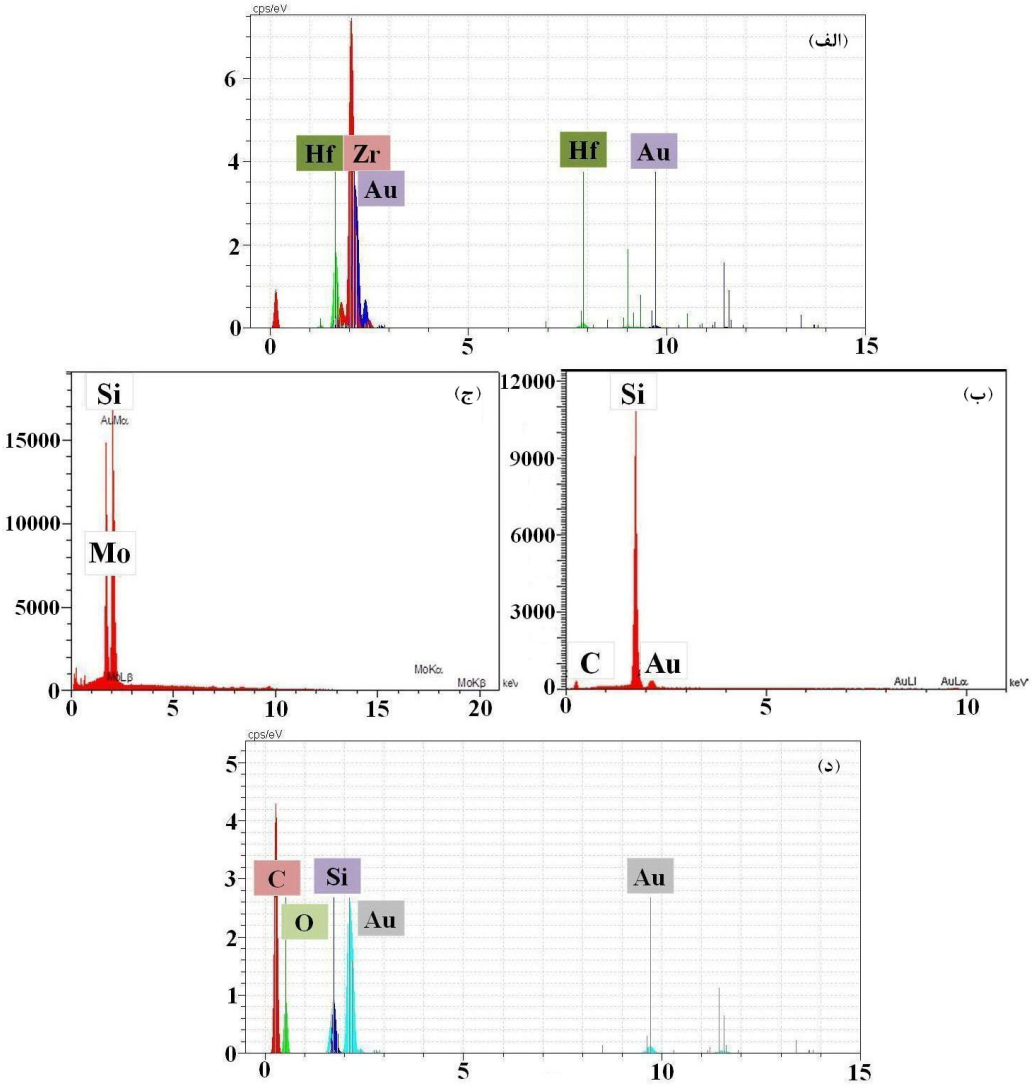
زیادی داشته باشد. در نتیجه شکست از نوع درون دانه‌ای خواهد بود که این امر منجر به کاهش استحکام می‌شود. با توجه به تصاویر SEM، این نوع شکست به ندرت در نمونه‌های حاوی نانو ذرات SiC رخ داده است. در حالت دوم، ترک انرژی کافی برای شکست ذرات SiC را ندارد و در نتیجه یا وارد مرز دانه می‌شود و دانه را دور می‌زند یا در اثر برخورد با ذرات SiC متوقف می‌شود. این حالت شکست که به شکست بین دانه‌ای مشهور است، منجر به افزایش استحکام کامپوزیت می‌شود که در تصاویر SEM نمونه‌های حاوی نانو ذرات SiC مشاهده می‌شود. به عبارت بهتر با بررسی تصاویر SEM مشخص می‌شود که در نمونه‌های حاوی ذرات SiC نانو، ترک به ندرت باعث شکسته شدن دانه‌ها شده است یعنی شکست درون دانه‌ای در این نمونه‌ها چندان دیده نمی‌شود، اما در مورد نمونه‌های حاوی ذرات SiC میکرون، شکست معمولاً از نوع درون دانه‌ای بوده (شکل‌های(۷) و (۹))، به همین دلیل استحکام این نمونه‌ها نسبت به نمونه‌های حاوی نانو ذرات SiC کم‌تر است.البته همان طور که در شکل‌های (۶) و (۸)دیده می‌شود در نمونه‌های حاوی نانو ذرات SiC نیز، پیش‌روی ترک از درون دانه‌ها اتفاق افتاده است، اما بلافاصله پس از رسیدن به ذرات SiC نانو متوقف شده است. نکته دیگری که در تصاویر سطح شکست مشاهده می‌شود، میزان کنده شدن[۱۸] دانه‌ها در اثر اعمال تنش بسیار اندک است که این مسئله بیان گر انجام کامل فرایند تف‌جوشی و در نتیجه به وجود آمدن فصل مشترک با کیفیت مناسب در نمونه‌های حاوی نانو ذرات SiC است [۱۵و۱۶]. گیو[۱۹] [۱۱] نیز در تحقیقات خود نشان داده است که با کاهش اندازه ذرات SiC میزان کنده شدن دانه‌ها به شدت کاهش می‌یابد که این موضوع منجر به افزایش استحکام کامپوزیت می‌شود، اما در عوض چقرمگی شکست آن را کاهش می‌دهد.

همان‌طور که در نمودارهای ارائه شده در شکل‌های (۴) و (۵) مشاهده می‌شود، استحکام نمونه‌ها (صرف نظر از این‌که ذرات SiC در محدوده میکرون یا نانو باشند) در دمای ^{O}C ۲۱۵۰ بیش‌تر است. این مسئله بیان‌گر بهبود فرایند تف‌جوشی در دمای ^{O}C ۲۱۵۰ است. به عبارت دیگر، با مقایسه ریزساختار نمونه‌های تف‌جوشی شده در دو دمای ^{O}C ۲۱۰۰ و ^{O}C ۲۱۵۰ مشاهده می‌شود که در نمونه‌های تف‌جوشی شده در دمای ^{O}C ۲۱۵۰ مرزدانه‌ها از حالت مستقیم و گوشه دار خارج می‌شود و تقریباً به صورت منحنی شکل در آمده‌اند که این بیان‌گر پیشرفت فرایندتف‌جوشی در این نمونه‌ها است. اما در مورد نمونه‌های تف‌جوشی شده در دمای ^{O}C ۲۱۰۰ مرزدانه‌ها حتی پس از فرایند تف‌جوشی به شکل خط راست و مستقیم است و گوشه‌های نوک تیز در محل برخورد دانه‌ها مشاهده می‌شود.

۳-۲-۲- بررسی تأثیر فاز تقویت‌کننده B_4C

بر اساس نتایج به دست آمده در این پژوهش، کامپوزیت‌های ZrB_2-HfB_2-B_4C-SiC (چه در مقیاس نانو و چه در مقیاس میکرون) خواص مکانیکی کم‌تری نسبت به کامپوزیت‌های ZrB_2-HfB_2-$MoSi_2$-SiC دارند، به‌طوری‌که نمونه ZSmBH کم‌ترین استحکام و مدول را در مقایسه با سایر نمونه‌ها داراست. در مورد این کامپوزیت‌ها اگرچه حضور ذرات SiC نانو باعث ارتقاء خواص مکانیکی در مقایسه با نمونه‌های حاوی ذرات SiC میکرون شده است، اما حتی نمونه‌هایی که دارای نانوذرات SiC هستند نیز استحکام و مدول کم‌تری نسبت به نمونه‌های ZrB_2-HfB_2-$MoSi_2$-SiC دارند. این موضوع را می‌توان با بررسی تفاوت تأثیرات افزودنی‌های $MoSi_2$ و B_4C بر فرایند تف‌جوشی و فشرده‌سازی کامپوزیت‌های بر پایه ZrB_2 توجیه کرد. طبق بررسی‌های انجام شده افزودنی $MoSi_2$ نسبت به B_4C به طور مؤثرتری باعث بهبود فرایندچگالش کامپوزیت‌های بر پایه ZrB_2 می‌شود. به‌طوری که چگالی نمونه‌های حاوی $MoSi_2$ نسبت به نمونه‌های حاوی ذرات B_4C بیش‌تر بوده اما درصد تخلخل آن کم‌تر و اندازه دانه‌های آن کوچک‌تر است [۱۱]. از آنجایی که استحکام کامپوزیت‌های بر پایه ZrB_2 به شدت وابسته به اندازه دانه‌ها است [۱۴]، بنابراین چون در نمونه‌های حاوی $MoSi_2$ اندازه دانه‌ها کوچک تر است، پس خواص

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.2.8.6]



شکل ۱۰- آنالیز EDS از الف) Z (ZrB_2)؛ ب) S (SiC)؛ ج) M ($MoSi_2$)؛ و د) B (B_4C)

مکانیکی آن نیز بهتر خواهد بود. بررسی‌های انجام شده توسط گیو [۱۱] نیز نشان می‌دهد که کامپوزیت ZrB_2-$MoSi_2$ نسبت به کامپوزیت ZrB_2-B_4C خواص مکانیکی بهتری دارد.

از طرف دیگر، همان‌طور که قبلاً اشاره شد، میزان کنده شدن دانه‌ها در نمونه‌های حاوی ذرات $MoSi_2$ کم‌تر از نمونه‌های حاوی B_4C است که این نشان دهنده کیفیت بهتر فصل مشترک در کامپوزیت ZrB_2-HfB_2-$MoSi_2$-SiC است. از آنجایی که شرایط فصل مشترک تأثیری شدیدی بر مدول الاستیک دارد [۱۱]، بنابراین می‌توان نتیجه گرفت در نمونه ZrB_2-HfB_2-$MoSi_2$-SiC چون فصل مشترک از کیفیت بالاتری برخوردار است بنابراین مدول آن نیز بیشتر خواهد بود.

درست مانند نتایج به دست آمده در مورد کامپوزیت ZrB_2-HfB_2-$MoSi_2$-SiC در این‌جا نیز استحکام و مدول الاستیک نمونه‌های تف‌جوشی شده در دمای $2150^{O}C$ بیشتر است که نشان‌دهنده بهبود عملیات تف‌جوشی در این دماست. در واقع در نمونه‌های حاوی نانوذرات SiC، تجمع نانو ذرات در مرزدانه‌ها مانع رشد دانه در دمای $2150^{O}C$ شده، بنابراین استحکام را افزایش می‌دهد. به عبارت بهتر حضور نانو ذرات، تحرک پذیری مرزدانه ها را کاهش می‌دهند. ذرات SiC نانو با ممانعت کردن از حرکت مرزدانه‌ها از رشد دانه‌های زمینه

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.2.8.6]

جلوگیری می‌کند و موجب افزایش خواص کامپوزیت می‌شوند. شکل (۹) حضور نانو ذرات SiC در مرز دانه‌های زمینه را نشان می‌دهد. این نتایج دقیقاً منطبق بر نتایج به دست آمده توسط ژو[20] و رضایی [۱۱] است. آن ها در تحقیقات خود به بررسی تأثیرات ریز ساختار و اندازه دانه SiC روی استحکام خمشی در دمای اتاق در سرامیک‌های بر پایه ZrB_2 شامل ۳۰ درصد حجمی SiC پرداخته‌اند. مشاهدات آن‌ها نیز بیان‌گر کاهش استحکام خمشی با افزایش اندازه دانه‌هاست.

در مورد ذرات B_4C باید به این مطلب نیز اشاره شود که این ذرات تأثیر چندانی بر افزایش استحکام نمونه‌ها نداشته‌اند. چراکه در هر دو حالت (نمونه‌های حاوی نانوذرات SiC و ذرات SiC میکرون) ذرات B_4C در اثر برخورد با ترک شکسته شده، باعث توقف یا تغییر مسیر ترک نشده‌اند. این مسئله در شکل‌های (۸) و(۹) به وضوح قابل مشاهده است. با بررسی تصاویر سطح شکست کامپوزیت‌های ZrB_2-HfB_2-B_4C-SiC مشخص می‌شود که در این نمونه‌ها ترک باعث شکسته شدن دانه‌های ZrB_2 شده است. به عبارت دیگر شکست در این نمونه‌ها از نوع درون دانه‌ای است. یکی از دلایل پایین بودن استحکام و مدول این کامپوزیت‌ها چه در مقیاس نانو و چه در مقیاس میکرون همین مسئله است. این موضوع در مورد نمونه‌های حاوی ذرات SiC میکرون، به طور شدیدتری اتفاق افتاده است. اما در مورد نمونه‌های حاوی نانو ذرات SiC ترک با رسیدن به این ذرات متوقف شده است که در شکل (۸-الف) قابل مشاهده است .

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق کامپوزیت ZrB_2-HfB_2 به روش تف‌جوشی بدون فشار تولید شد. از پودرهای SiC نانو و میکرون، $MoSi_2$ و B_4C نیز به عنوان تقویت‌کننده استفاده شد. نتایج حاصل از آزمون استحکام خمشی نشان می‌دهند که نمونه حاوی ذرات $MoSi_2$ و SiC نانو تف‌جوشی شده در دمای ^{O}C۲۱۵۰ بیش‌ترین میزان استحکام و مدول را دارند. دلایل اصلی این مسئله بهبود فرایند تف‌جوشی در دمای ^{O}C۲۱۵۰ و حضور نانو ذرات SiC است. از طرف دیگر، در نمونه‌های حاوی ذرات SiC نانو، ترک به ندرت باعث شکسته شدن دانه‌های ZrB_2 شده است (شکست درون دانه‌ای در این نمونه‌ها چندان دیده نمی‌شود). بنابراین مشخص می‌شود که شکست در این نمونه‌ها بیش‌تر از نوع بین دانه‌ای است. علاوه بر این، تصاویر سطح شکست نمونه‌های حاوی ذرات SiC میکرون نشان می‌دهد که نحوه شکست در این نمونه‌ها از نوع درون دانه‌ای است که کم‌تر بودن استحکام این نمونه‌ها را تأیید می‌کند.

واژه نامه

1. ultra high temperature ceramics (UHTCs)
2. thermal protection materials
3. very high temperature nuclear reactors (VHTRs)
4. solar absorbers
5. high-temperature concentrating solar power systems
6. nozzle throat
7. Dickerson
8. Bruno
9. diffusion bonding
10. Monteverde
11. hot press
12. electrical discharge machining (EMD)
13. Borrelli
14. finite element method (FEM)
15. Fritsch-Pulverisette5
16. scanning electron microscope (SEM)
17. densification
18. pull - out
19. Guo
20. Zhu

مراجع

1. Justin J.F., Jankowiak, A. "Ultra High Temperature Ceramics: Densification, Properties and Thermal Stability", *Onera journal*, Issue3, pp. 1-11, 2011.
2. Guillermet, A.F. Grimvall, G. "Phase Stability

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.2.8.6]

Properties of Transition MetalDiborides", *American Institute of Physics Conference Proceedings*. Vol 231 pp. 423-431, 1991.
3. Clougherty E.V., Kalish D., Peters E.T., "Research and Development of Refractory Oxidaton Resistant Diborides", AFML-TR-68-190, ManLabs Inc., Cambridge, MA, 1968Mairead Stackpoole, ELORET Corp, Moffett Field CA 94035.
4. Johnson .S, "UHTC Concepts, Projections, Trends, and Development at NASA Ames", NASA Ames Research Center, *Workshop UHTC-Based Hot Structures*, Capua, Italy, 2008.
5. Pierson H.O," *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides*", Noyes Publications, Westwood, New Jersey, U.S.A., 1996.
6. Silvestroni .L, Sciti .D, Esposito .L, Glaeser A.M., "Joining of Ultra-Refractory Carbides", *Journal of Europian Ceramic Society*. Vol. 32, pp. 4469–4479, 2012.
7. Salvatore T.B, Christopher A.K, Yazdan P.M, Sanjay B.P, Jerome Paul P.W, Deborah I.Y, Zegarski J, "Net Molded Tantalum Carbide Rocket Nozzle Throat", United States Patent, 2003.
8. Dickerson M. B, Wurm P. J, Schorr J. R, Hoffman W. P, Wapner P. G, Sandhage K. H, "Near Net-Shape, Ultra-High Melting, Recession-Resistant ZrC/W-Based Rocket Nozzle Liners via the Displacive Compensation of Porosity (DCP) Method", *Journal of Materials Science*. Vol 39 pp. 6005 – 6015, 2004.
9. Monteverde .F, Bellosi .A, Scatteia L, "Processing and Properties of Ultra-High Temperature Ceramics for Space Applications", *Materials Science & Engineering*. A 485: 415–421, 2008.
10. Borrellia R., Riccio A., Tescione D., Gardi R., Marino G., "Thermo-Structural Behaviour of an UHTC Made Nose Cap of a Reentry Vehicle", *Aerospace Science and Technology,* Vol.9, pp. 151–160, 2005.
11. Guo S. Q., "Densification of ZrB_2-Based Composites and Their Mechanical and Physical Properties: A Review", *Journal of Europian Ceramic Society*., Vol. 29, pp. 995-1011, 2009.
12. Zhang S. C., Hilmas G. E., Fahrenholtz W. G., "Pressureless Densification of Zirconium Diboride with Boron Carbide Aditions", *Journal of American Ceramic Society*., Vol. 89, pp. 1544–1550, 2006.
13. Monteverde F., Bellosi A., Guicciardi S, "Processing and Properties of Zirconium Diboride-Based Composites" *Journal of Europian Ceramic Society*, Vol.22, pp. 279–288, 2002.
14. Hu P., Wang Z., "Flexural Strength and Fracture Behavior of ZrB_2–SiC Ultra-high Temperature Ceramic Composites at 1800°C", *Journal of Europian Ceramic Society*. Vol. 30, pp. 1021–1026, 2010.
15. Zhang P., Hu P., Zhang X., Han J., Meng, S. "Processing and Characterization of ZrB_2–SiC_W Ultra-High Temperature Ceramics", *Journal of Alloys and Compound*, Vol. 472, pp. 358–362, 2009.
16. Levine S.R., Opila E.J., Halbig M.C., Kiser J.D., Singh M., Salem J.A., "Evaluation of Ultra-High Temperature Ceramics for Aeropropulsion Use" *Journal of Europian Ceramic Socity*, Vol. 22, pp. 2757-2767, 2002

[DOR: 20.1001.1.2251600.1393.33.2.8.6]