

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده مهندسی شیمی و مواد

پایان نامه کارشناسی ارشد رشته مهندسی مواد - سرامیک

بررسی افزودن کاربیدسیلیسیم (SiC) بر ریزساختار و رفتار سینترینگ کامپوزیت فوق دما بالا بر پایه دی بورید hafنیوم (HfB_2)

نگارنده: محمد سکوند

استاد راهنما:

دکتر مریم شجاعی بها آباد

استاد مشاور:

دکتر لیلا نیکزاد

شهریور ۱۴۰۰

اگر این مختصر را ارزشی هست، ارزش آن تقدیم به:

تاریخ فراموش نخواهد کرد ارتش سفیدپوش بدون سلاحی را که در بحرانی ترین اتقاق قرن نه در ایران بلکه در جهان، هستی ایستادگی می کنند. تقدیم به خواهر عزیزم که یکی از محدود و داوطلبان مدافعان سلامت در گوشه ای از جنوب غرب کشورمان ایران در خط مقدم مبارزه با ویروس کووید-۱۹ انجام وظیفه می کند. بی شک روزی تاریخ در صفحه اول کتاب خود از شما خواهد نوشت و ما به احترام شما خواهیم ایستاد.

تقدیر شکر:

سپاس خدای بزرگ را که مرا یاری رساند تا بتوانم این مقطع تحصیلی را به پایان رسانده و گامی در راستای اعطای علم بردارم. درود می فرستم به روح پرفقوح پدر عزیزم که همیشه نامش انگیزه ای برای ادامه دادن، شکر و قدردانی از مادر عزیزم که دعای خیرش یاری رسان همه مشکلاتم می باشد، سپاس برادرانم و خواهرانم را که وجودشان تکیه گاه و ستون خانواده هست. حال به مصداق «من لم یشکر المخلوق لم یشکر الخالق» بسی شایسته است از استاد فریخته و فرزانه سرکار خانم دکتر مریم شجاعی بها آباد و استاد مشاور سرکار خانم دکتر لیلا نیکزاد که با کرامتی چون خورشید، سرزمین دل را روشنی بخشیدند و گلشن سرای علم و دانش را بارانهای نابی های کار ساز و سازنده بارور ساختند؛ تقدیر و شکر نمایم.

تعهدنامه

این جانب محمد سکوند دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی مواد گرایش سرامیک دانشکده مهندسی شیمی و مواد دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان نامه بررسی افزودن کاربیدسیلیسیم بر ریزساختار و رفتار سینترینگ کامپوزیت فوق دما بالا بر پایه دی‌بورید hafnium (HfB_2) تحت راهنمایی دکتر مریم شجاعی بها آباد متعهد می‌شوم.

- تحقیقات در این پایان نامه توسط این جانب انجام شده است و از صحت و اصالت برخوردار است.
- در استفاده از نتایج پژوهش‌های محققان دیگر به مرجع مورد استفاده استناد شده است.
- مطالب مندرج در پایان نامه تاکنون توسط خود یا فرد دیگری برای دریافت هیچ نوع مدرک یا امتیازی در هیچ جا ارائه نشده است.
- کلیه حقوق معنوی این اثر متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود است و مقالات مستخرج بانام "دانشگاه صنعتی شاهرود" و یا " **Shahrood University of Technology** " به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان نامه تأثیرگذار بوده‌اند در مقالات مستخرج از پایان نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافت‌های آن‌ها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان نامه، در مواردی که به حوزه اطلاعات شخصی افراد دسترسی یافته یا استفاده شده است اصل رازداری، ضوابط و اصول اخلاق انسانی رعایت شده است.

تاریخ

امضای دانشجو

مالکیت نتایج و حق نشر

- کلیه حقوق معنوی این اثر و محصولات آن (مقالات مستخرج، کتاب، برنامه‌های رایانه‌ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود است. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود.
- استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده

بوریدهای سرامیکی، کاربردها و نیتريدها به دليل دمای ذوب بالا، سختی، خنثی بودن شیمیایی و مقاومت به اکسیداسیون نسبتاً خوب در محیط‌های نامناسب، شناخته شده هستند. این خانواده از مواد سرامیکی را سرامیک‌های فوق دما بالا (UHTC) می‌نامند. برخی از کارهای اولیه، در اوایل دهه ۱۹۶۰ تحت یک برنامه تحقیقاتی به وسیله آزمایشگاه مواد نیروی هوایی (AFML) تأمین مالی شده است. کار بر روی این مواد، برای برطرف کردن مشکلات ساختاری در دمای بالا صورت گرفت. این مسئله منجر به توسعه جنگنده‌های فراصوت با قابلیت مانور بالا شده است. در طی همین زمان، NASA همچنین بر روی مواد دما بالا تحقیقاتی انجام داد تا بدین وسیله بتواند نیازهای خود را برطرف کنند. مقاومت اکسیداسیون نسبتاً خوب ترکیبات دیرگداز دی‌بورید، در مقایسه با سایر ترکیبات بین فلزی دیرگداز دیگر، در بسیاری از تحقیقات مورد توجه قرار گرفته است. از بین دی‌بورید فلزات انتقالی، هافنیوم دی‌بورید و زیرکونیوم دی‌بورید به عنوان مناسب‌ترین انتخاب برای کاربردهای دما بالا مانند کلاهک موشک، لبه‌های هدایت‌کننده تیز، تیغه‌ها و اهداف مشابه برای استفاده در جنگنده‌های سریع یا نسل‌های آینده آن‌ها، شناسایی شده‌اند. در این پژوهش از دی‌بورید هافنیوم با توجه به خصوصیات بهتر (نقطه ذوب، سختی، هدایت حرارتی و ...) نسبت به سایر خانواده دی‌بوریدها به عنوان مواد اولیه زمینه با ۸۰ درصد وزنی و همچنین از کاربیدسیلیسیم در اندازه ذرات میکرون، زیرمیکرون، نانو با ۲۰ درصد وزنی و گرافیت با ۲/۵ و ۵ درصد وزنی به عنوان کمک سینتر استفاده شده است. فرآیند مخلوط کردن مواد اولیه به روش آسیاب کاری گلوله‌ای انجام شد. سینترینگ در دمای 1900°C تحت فشار 40MPa در مدت زمان ۱۵ دقیقه صورت گرفت و بعد از آماده‌سازی نمونه آزمون‌های دانسیته، شناسایی فازی، بررسی ریزساختار، خواص مکانیکی و مقاومت به اکسیداسیون مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به نتایج و تحلیل‌ها در فصل چهار مشخص شد که اندازه دانه و اضافه کردن گرافیت در رفتار سینترینگ و تراکم نسبی نمونه‌ها نقش مهمی دارند و همچنین خواص مکانیکی و رفتار اکسیداسیون را به شدت تحت تأثیر قرار می‌دهد. با توجه به تحلیل‌های صورت‌گرفته تراکم نسبی با ریزتر شدن دانه از ۹۸/۵ به ۹۹/۸۴ افزایش یافت ولی با اضافه کردن گرافیت تا ۵ درصد وزنی تراکم به طرز چشم‌گیری کاهش می‌یابد. وجود اندازه دانه ریز در ساختار، سختی از $19/04\text{GPa}$ تا $24/28\text{GPa}$ افزایش می‌دهد. همچنین وجود گرافیت تا ۵ درصد وزنی در ساختار باعث کاهش ۷۵ درصد سختی می‌شود. هرچند وجود ذرات کاربیدسیلیسیم باعث افزایش بهبود اکسیداسیون می‌شود ولی مشخص شد اندازه دانه ریز می‌تواند پارامتر تأثیرگذار در بهبود مقاومت به اکسیداسیون باشد.

کلمات کلیدی: سرامیک فوق دما بالا، تف جوشی اسپارک پلاسما سینترینگ، دی‌بورید هافنیوم، کاربیدسیلیسیم

۴۴ چقرمگی ۸-۲-۳
۴۵ شناسایی فازی ۹-۲-۳
۴۵ میکروسکوپ الکترونی روبشی ۱۰-۲-۳
۴۵ آزمون اکسیداسیون ۱۱-۲-۳

فصل چهارم - بحث

۴۸ تراکم پذیری کامپوزیت‌ها ۱-۴
۵۲ دانسیته و تخلخل باز ۲-۴
۵۴ شناسایی فازی ۳-۴
۵۵ بررسی ریزساختار و سطح شکست ۴-۴
۶۲ بررسی خصوصیات مکانیکی ۵-۴
۶۷ آزمون اکسیداسیون ۶-۴

فصل پنجم - نتیجه‌گیری و پیشنهاد

۸۲ نتیجه‌گیری ۱-۵
۸۵ پیشنهاد ۲-۵
۸۶ مراجع

فهرست اشکال

- شکل ۱-۲-۱- شما تیک از فرآیند sps ۱۱
- شکل ۲-۲- تراکم سریع مخلوط پودری HfB₂-SiC نسبت به پودر خام [۲] ۱۳
- شکل ۲-۳- الف) تصاویر SEM مقطع شکست ب) بخش جلا داده شده [۲] ۱۴
- شکل ۲-۴- تصاویر SE-SEM از آگلومره شدن ترکیب Ta با Hf ب) طیف EDX مخلوط Hf یا Ta) ۱۴
- Hf با کاربید [۳] ۱۴
- شکل ۲-۵- شما تیک عدم واکنش بین فیبر کربنی و زمینه HfB₂-SiC [۳۴] ۱۶
- شکل ۲-۶- الف و ب) سطح جلا داده شده و مقطع شکست ۵ درصد وزنی WC ج و د) سطح جلا داده شده و مقطع شکست ۱۰ درصد وزنی [۳۶] ۱۷
- شکل ۲-۷- میزان چگالی نسبی و اندازه دانه با افزودن B₄C [۳۷] ۱۸
- شکل ۲-۸- تغییر نوع شکست با افزودن کاربید بور الف) کامپوزیت HfB₂-SiC ب) HfB₂-SiC- [۳۷] B₄C ۱۹
- شکل ۲-۹- تجمع SiC در ساختار کامپوزیت مبتنی بر HfB₂ [۴۰] ۲۱
- شکل ۲-۱۰- SEM کامپوزیت HfB₂-SiC پس از عملیات حرارتی [۴۱] ۲۲
- شکل ۲-۱۱- SEM از یک مقطع کامپوزیت، ۱ پوسته اکسید خارجی، ۲ پوسته متوسط؛ ۳ پیک بدون واکنش. فلش‌های سیاه مشکی بیرونی‌ترین لایه شیشه‌ای نازک را نشان می‌دهد. [۴۳] ۲۴
- شکل ۲-۱۲- سطح شکستگی مواد HFHS و HFBC [۲۰] ۲۵
- شکل ۲-۱۳- تغییر وزن هنگام اکسیداسیون HfB₂-SiC و HfB₂-HfC-SiC [۴۴] ۲۷
- شکل ۲-۱۴- منحنی درصد دانسیته با دمای مختلف [۱۹] ۲۸
- شکل ۲-۱۵- تصویر TEM با وضوح بالا از مرز HfB₂-SiC [۴۵] ۲۹
- شکل ۲-۱۶- تصاویر TEM از ساختار HSW و HS ۳۰
- شکل ۲-۱۷- SEM از مقطع نمونه‌های عاری از کروم در دمای ۱۲۵۰ (a) و ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد [۴۷] (b) ۳۱
- شکل ۲-۱۸- اکسیداسیون ترکیب حاوی کروم [۴۷] ۳۲
- شکل ۲-۱۹- تأثیر اثر افزودنی SiC تا ۳۰ درصد وزنی [۴۸] ۳۲
- شکل ۲-۲۰- تأثیر افزودنی بر دما [۴۹] ۳۳
- شکل ۲-۲۱- تصویر SEM از کامپوزیت تقویت‌شده با ۱۰ درصد وزنی ALN [۵۰] ۳۵
- شکل ۲-۲۲- الف) ظرفیت گرمایی ب) ضریب نفوذ حرارتی ج) هدایت حرارتی [۵۰] ۳۶
- شکل ۲-۲۳- تغییرات جرمی کامپوزیت HS, ZS [۵۱] ۳۷
- شکل ۲-۲۴- تصویر TEM و آنالیز EDS از حضور فاز آمور و ناخالصی‌های مرزدانه‌ای [۵۲] ۳۸

- شکل ۳-۱- فلوچارت مراحل عملی و تحقیقاتی ۴۰
- شکل ۳-۲- قالب گرافیتی و نمونه به دست آمده ۴۲
- شکل ۳-۳- شما تیک آزمون خمش ۴۴
- شکل ۴-۱- منحنی انقباض کامپوزیت‌های سینتر شده با روش sps ۵۰
- شکل ۴-۲- الگوی پراش اشعه ایکس پودر HfB₂-SiC بعد از آسیاب به مدت سه ساعت و سینتر ۵۴
- شکل ۴-۳- الگوی پراش اشعه ایکس کامپوزیت HfB₂-SiC تقویت شده با ، الف) ۲/۵ درصد گرافیت و ب) ۵ درصد وزنی گرافیت ۵۵
- شکل ۴-۴- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی پودری مواد اولیه، الف) دی‌بورید هافنیوم ب) کاربیدسیلیسیم در ابعاد میکرون پ) کاربیدسیلیسیم در ابعاد زیر میکرون ج) کاربیدسیلیسیم در ابعاد نانو ۵۶
- شکل ۴-۵- تصاویر SEM با بزرگ‌نمایی پایین از سطح کامپوزیت HfB₂-SiC ، الف) mic ب) sub ج) nano د) G2/5 ه) G5 ۵۷
- شکل ۴-۶- تصاویر SEM و آنالیز EDS سطح نمونه الف) mic ب) G5 ۵۸
- شکل ۴-۷- تصاویر SEM و آنالیز EDS از سطح کامپوزیت‌های HfB₂-SiC بعد از فرآیند SPS در بزرگ‌نمایی بالاتر الف) نمونه mic ب) نمونه sub ج) نمونه nano د) نمونه G2/5 ه) نمونه G5 ۵۹
- شکل ۴-۸- منحنی اندازه دانه HfB₂ در کامپوزیت‌های HfB₂-SiC بعد از فرآیند SPS ۶۰
- شکل ۴-۹- تصاویر SEM سطح شکست کامپوزیت‌ها HfB₂-SiC الف) mic ب) sub ج) nano ۶۱
- شکل ۴-۱۰- نمودار تغییرات آزمون‌های مکانیکی ۶۳
- شکل ۴-۱۱- نمودار تغییرات آزمون چقرمگی ۶۳
- شکل ۴-۱۲- اثر سختی سنجی ویکرز در کامپوزیت‌های HfB₂-SiC الف) mic ب) sub ج) nano ۶۶
- شکل ۴-۱۳- تصویر SEM از مسیر انتشار ترک در کامپوزیت HfB₂ تقویت شده با ذرات SiC با ابعاد زیر میکرون ۶۷
- شکل ۴-۱۴- الگوی اشعه پرتو ایکس کامپوزیت HfB₂-SiC تقویت شده با ذرات SiC اکسید شده در دمای ۱۴۰۰°C ۶۸
- شکل ۴-۱۵- الگوی پراش اشعه ایکس کامپوزیت HfB₂-SiC با افزودنی گرافیت اکسید شده در دمای ۱۴۰۰°C ۶۸

- شکل ۴-۱۶- تصویر SEM به همراه آنالیز EDS سطح کامپوزیت HfB_2-SiC (نقاط A,B) در اندازه دانه‌های (الف) میکرون ب) زیرمیکرون ج)نانو و افزودنی گرافیت با درصد وزنی ۲/۵ و ۵ د) $G2/5$ (ه) $G5$ ۷۱
- شکل ۴-۱۷- سطح مقطع کامپوزیت HfB_2-SiC تقویت شده با ذرات SiC (الف) میکرون ب) زیرمیکرون ج) نانو د) ۲/۵ درصد گرافیت و ه) ۵درصد گرافیت بعد از اکسیداسیون در دمای $1400^{\circ}C$ به مدت ۳۲ ساعت ۷۵
- شکل ۴-۱۸- ضخامت لایه‌های اکسیدی بر روی سطوح کامپوزیت HfB_2-SiC تقویت شده با ذرات SiC و افزودنی گرافیت ۷۶
- شکل ۴-۱۹- تغییرات وزن ناشی از اکسیداسیون در دمای $1400^{\circ}C$ به مدت ۳۲ ساعت در کامپوزیت HfB_2-SiC تقویت شده با ذرات SiC در اندازه‌های الف) میکرون ب) زیرمیکرون ج)نانو د) $G2.5$ (ه) $G5$ ۷۷
- شکل ۴-۲۰- تغییرات انرژی آزاد با دما برای واکنش‌های احتمالی دما [۶۸] ۷۸

فهرست جدول

- جدول ۳-۱- ترکیب کامپوزیت‌های پایه دی‌بورید هافنیوم..... ۴۱
- جدول ۴-۱- مقادیر دانسیته و تخلخل اندازه‌گیری شده در کامپوزیت‌های HfB_2-SiC ۵۲
- جدول ۴-۲- مقادیر دانسیته و تخلخل اندازه‌گیری شده در کامپوزیت‌های HfB_2-SiC حاوی گرافیت ۵۳

فصل اول

مقدمه

فصل اول – مقدمه

امروزه در مسیری از انقلاب صنعتی قرار گرفته‌ایم که منشأ آن وجود کامپوزیت‌هاست، کامپوزیت‌هایی که با اضافه کردن یکسری افزودنی‌های رایج می‌توان تغییراتی در خصوصیات مکانیکی و ساختاری آن ایجاد کرد تا امکان استفاده در صنایع مختلف همچون [صنایع رده‌بالا و صنایع رده پایین] فراهم شود، پس حفظ خصوصیات در شرایط محیطی و مکانیکی مختلف از پارامترهای مهم در ساخت کامپوزیت‌ها هست.

اضافه کردن کاه به گل در گذشته مثالی قدیمی در مورد کامپوزیت‌ها در جهت تقویت گل و ساخت آجرهای مقاوم برای استفاده در بناها هست. این کار قدمتی ۴۰۰۰ هزارساله دارد و به قبل از میلاد مسیح برمی‌گردد. در اینجا رشته‌های کاه نقش افزودنی تقویت‌کننده و گل نقش زمینه را دارد. ارگ بم که به‌عنوان شاهکار معماری در ایران بشمار می‌رود نمونه مشابه از استفاده صنعت کامپوزیت‌ها در قرون گذشته بوده است. مثال دیگر اضافه کردن میله‌های فلزی به بتن هست که قدمت آن به سال ۱۸۰۰ میلادی بازمی‌گردد. در ترکیب بتن تقویت‌شده، میله‌های فلزی استحکام کششی لازم را در بتن ایجاد می‌نمایند چون بتن خاصیت تردی دارد و مقاومت کمی در مقابل اعمال بارکششی از خود نشان می‌دهد. بدین صورت تحمل بارهای فشاری و بارهای کششی به ترتیب به عهده بتن و میله‌های فولادی است.

در طول ۴۰ سال گذشته، توسعه مواد سرامیکی فوق دما بالا یا [UHTC]^۱ و روش‌های ساخت این مواد بسیار کم بوده است؛ اما در چند سال اخیر گروه‌های زیادی به مطالعه رفتار این مواد کامپوزیتی در شرایط دمایی مختلف پرداخته‌اند که بیشترین بررسی و پژوهش‌ها از سال ۱۹۷۰ به بعد اتفاق افتاده است. از جمله گروه‌هایی که روی این موضوع کار کرده‌اند می‌توان به سازمان هوافضا آمریکا، سازمان هوافضا ایتالیا و بسیاری از مراکز آزمایشگاهی و تحقیقاتی در دنیا اشاره کرد. سازمان NASA، کاربرد مواد سرامیکی فوق دما بالا (UHTC) در سال ۱۹۹۰ شروع کرد و برنامه تحقیقاتی خود را با به‌کاربردن این مواد در اجزای فضاپیما مافوق صوت در قسمت‌هایی که بیشتر تحت تأثیر فشار و دما هست ادامه داد.

در سال ۱۹۹۷ تا ۲۰۰۰ میلادی ساخت دماغه فضاپیما (بی ۱) و قسمت‌های تحت تأثیر دما و فشار انجام گرفت از این پژوهش‌ها گزارش و نتایج زیادی به دست آمد که می‌توان اثر افزودن SiC در جهت مقاومت به اکسیداسیون و همچنین در جهت بهبود خواص مکانیکی اشاره کرد. از برخی از خصوصیات

^۱ Ultra-High-Temperature-Ceramics

سرامیک فوق دما بالا می‌توان به پایداری شیمیایی بالا، خصوصیات مکانیکی، سختی بالا، مقاومت به سایش، هدایت الکتریکی اشاره کرد.

هدف از این پژوهش بررسی اثر افزودن کاربیدسیلیسیم در اندازه دانه‌های مختلف به میزان ۲۰ درصد وزنی و تاثیرگرافیت به‌عنوان افزودنی در زمینه‌های $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ بر ریزساختار و خواص مکانیکی هست. در فصل دوم به بررسی مطالعات صورت گرفته در راستای کامپوزیت‌های ساخته شده بر پایه HfB_2 با روش‌های مختلف در سال‌های گذشته پرداخته می‌شود. در فصل سوم روش‌های مورداستفاده جهت ساخت کامپوزیت سرامیکی شرح داده و در فصل چهارم به نتایج حاصل از تراکم و ریزساختار، آنالیز فازشناسی، منحنی‌های انقباض انبساط، آزمون سختی سنجی، خمش و اکسیداسیون بررسی خواهد شد و در نهایت در فصل پنجم نتیجه‌گیری شرح داده می‌شود.

فصل دوم

مروری بر

منابع مطالعاتی

فصل دوم - مروری بر منابع مطالعاتی

۲-۱- سرامیک‌های فوق دما بالا (UHTC)

سرامیک‌های فوق دما بالا یا UHTC خانواده‌ای از مواد در گروه چهارم و پنجم جدول تناوبی هستند که نقطه ذوب بیش از 3000°C دارند [۱] که در کاربردهای دمایی بیش از 1800°C مورد استفاده قرار می‌گیرند. در معرفی برخی از ترکیبات UHTC می‌توانیم به بوریدها، کاربیدها، نیتريد‌های فلزات انتقالی از جمله (HfB_2 , ZrB_2 , HfC , TaC , HfN) اشاره کرده، از سرامیک‌های فوق دما بالا امروزه جهت ساخت قالب‌های مذاب فلز، الکترودهایی با درجه حرارت بالا، مواد نسوز، بال‌ها، موتورهای الکترونی، ابزار برشی، روکش‌های مقاوم به سایش و همچنین به دلیل نقطه مقاوم به حرارت بالایی که دارند در دستگاه‌های حفاظت حرارتی (Thermal Protection System) یا (TPS) مورد استفاده قرار می‌گیرد و توجه مهندسين مواد را به خود جلب کرده است. [۲] سازه و ساختارهایی با نقطه حرارتی مقاوم (TPS) ساخته شده از این مواد بعد از سال‌ها وارد صنعت هوا فضا شد. سیستم مقاوم به حرارت به تنهایی گزینه مهمی نمی‌باشد چون باید در شرایط فشاری و مکانیکی ساختار خود را حفظ کند و در قسمت‌هایی مورد استفاده قرار می‌گیرند که تحت بیشترین فشار، دما و ... هست [۳] که می‌توان به لبه باله‌ها، بخش‌های جلویی فضاپیما، دماغه‌ها و ... اشاره کرد [۴] بنابراین در ساخت کامپوزیت حفظ خصوصياتی مانند مقاومت در برابر شوک حرارتی، استحکام شکست در شرایط دمایی و جوی مختلف دارای اهمیت زیادی است. سرامیک‌های فوق دما بالا یک انتخاب مناسب در جهت بهبود قابلیت‌های فضاپیما هست [۲]. در سال‌های گذشته تلاش‌های زیادی برای ساخت چنین کامپوزیت‌های نسوزی در جهت بهبود خصوصيات از جمله خصوصيات شکست انجام شد [۵]. با بررسی و مطالعات صورت گرفته در بین مواد سرامیکی، عناصر و ترکیباتی خیلی ناچیزی شناسایی شد که دارای نقطه ذوب نزدیک به 3000°C داشته باشد. کامپوزیت‌های زمینه دی‌بورید همچون HfB_2 و ZrB_2 دارای ویژگی‌های ریزساختاری، مکانیکی و فیزیکی فوق‌العاده هستند و علاوه بر این از نظر نقطه ذوب، هدایت الکتریکی و هدایت حرارتی بالایی دارند و دارای پایداری خوب در برابر مذاب فلز و مقاومت به شوک گرمایی بالا و همچنین انتخاب خوبی برای کاربردهایی با سازه‌های دما بالا (2000°C) نسبت به سایر دی‌بوریدها هستند [۶-۸]. کامپوزیت‌های ساخته شده $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ و $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ به عنوان مواد پایه مورد استفاده قرار می‌گیرد که با اضافه کردن افزودنی به ترکیب باعث انعطاف‌پذیری بهتر در شرایط مختلف و بهبود ساختار می‌شود. [۹]

دی‌بورید زیرکونیم، دارای مقاومت به شوک گرمایی بالایی هست و از نظر شیمیایی در مقایسه با سایر فلزات سخت و نسوز خنثی است. با روش پرس گرم این مواد می‌توان قالب‌هایی برای ذوب و ریخته‌گری فلزاتی چون Zn , Mg , Cu , Cd , Sn , Pb و ... تولید نمود. دی‌بورید زیرکونیم به سرعت

توسط مذاب فلزاتی چون Cr, Mn, Co, Ni, Mo و حتی مواد شبیه فلز سیلیسیم خورده می‌شود و مورد هجوم نمک‌های مذاب مانند Na_2O , NaOH و کربنات‌های قلیایی قرار می‌گیرد. فرآیند اکسید شدن این ترکیب در هوا و در دماهای بین 1100°C تا 1400°C رخ می‌دهد. [۱۰]. برخی از خصوصیات ZrB_2 می‌توان به چگالی نسبتاً پایین در مقایسه با سایر دی‌بوریدها ($6/11\text{ gr/cm}^3$)، نقطه ذوب بالا (3245°C)، سختی بالا (23GPa)، ضریب انبساط حرارتی ($6/8 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$) پایداری شیمیایی مقاوم به شوک حرارتی اشاره کرد [۱۰-۱۳]. دی‌بورید هافنیوم HfB_2 به دلیل داشتن خواص به مراتب بهتر نسبت به ZrB_2 از جمله دمای ذوب بالاتر (3380°C) رسانایی گرمایی ($104\text{W/(m}\cdot\text{K)}$) سختی بالا (28GPa) به‌عنوان ماده مقاوم در برابر حرارت شناخته شد و یک انتخاب مناسب معرفی شده است چراکه عملکرد بهتر نسبت به آلیاژهای فلزی از خود نشان می‌دهد و در ساخت توربین‌ها و وسایل نظیر فراصوت استفاده می‌شود. علاوه بر این HfB_2 با مقاومت خوبی که در برابر خوردگی نشان می‌دهد می‌تواند برای ساخت قالب‌های مذاب استفاده شود. [۱۴]

۲-۲- چالش اصلی سرامیک‌های فوق دما بالا و راهکار آن

در سرامیک‌های فوق دما بالا به دلیل پیوند کووالانسی قوی و ضریب نفوذ کم [۶،۷،۱۵] جهت رسیدن به نمونه با تراکم بالا اغلب نیاز به فشار مکانیکی و دمای زیاد در مدت‌زمان طولانی است. همچنین در ادامه فرآیند سینترینگ باعث واکنش ناخالصی‌ها سطحی با ذرات پودری می‌شود [۱۶]. این آلودگی‌ها بر روی سطح به‌صورت لایه اکسیدی علاوه بر درشت شدن ذرات باعث کاهش نیروی محرکه در حین فرآیند سینترینگ می‌شود.

۲-۳- کاربرد سیلیسیم (فاز تقویت‌کننده)

کاربید سیلیسیم (SiC) به‌عنوان افزودنی و فاز تقویت‌کننده باعث از بین بردن تخلخل‌های ساختاری و بهبود خواص مکانیکی می‌شود، همچنین از رشد ذرات زمینه جلوگیری کرده و باعث یک ساختار با توزیع ذرات خوب می‌شود، علاوه بر این کاربرد سیلیسیم با داشتن سختی بالا (26GPa) سختی نمونه را بهبود می‌بخشد. استحکام شکست (4MPa) و شوک حرارتی بسیار خوب و استحکام در دمای بالا [۱۷] و همچنین سرامیک‌های بر پایه سیلیسیم به دلیل تشکیل لایه محافظ سطحی از جنس SiO_2 تا دمای 1600°C مقاومت خوبی از خود نشان می‌دهند. [۱۸]. توضیحات زیادی در مورد واکنش سطحی پودرهای دی‌بورید در حین سینترینگ وجود دارد که باعث ذخیره‌سازی اکسیژن روی سطوح ذرات می‌شود. این آلودگی‌ها باعث درشت شدن ذرات و کاهش نیروی محرکه تراکم در دمای بالا می‌شود. وجود لایه‌های اکسیدی در بین ترکیب پودری مانع تماس ذرات با یکدیگر می‌شوند. برای دستیابی به کامپوزیت کاملاً متراکم، وجود SiC می‌تواند نقش سودمندی در حین SPS (spark plasma sintering) در ادامه به آن پرداخته می‌شود) از خود نشان دهد و باعث کاهش میزان

ناخالصی‌های اکسیژن از طریق واکنش با SiC می‌شود. تراکم ساختاری کامپوزیت‌های زمینه HfB_2 تقویت‌شده با SiC در دماهای پایین‌تر رخ می‌دهد چراکه SiC لایه‌هایی که مانع تماس می‌شود را حذف می‌کند [۲]. اکسید بور موجود بر روی سطح باعث عدم پایداری HfB_2 می‌شود [۱۹]. کاهش ناخالصی اکسیژنی بر اثر واکنش SiC باعث ایجاد فاز مایع مبتنی بر Si می‌شود که به سینترینگ کمک می‌کند. [۳] تشکیل فاز مایع در دمای بالاتر از $1340^\circ C$ به نفوذ کمک می‌کند [۲۰].

۲-۴- روش‌های سینترینگ سرامیک‌های فوق دما بالا

با توجه به مطالعات و پژوهش‌های صورت‌گرفته می‌توان به این نتیجه رسید که در دهه‌های مختلف از روش‌های مختلفی جهت سینتر کردن استفاده شده است، روش‌هایی چون سینترینگ بدون فشار، پرس گرم، پرس گرم واکنشی، سینترینگ جرقه پلاسما که در ادامه به صورت مختصر توضیح داده شده است.

۲-۴-۱- سینترینگ بدون فشار (Pressureless Sintering)

در پژوهش‌های صورت‌گرفته از دهه هفتاد و قبل از آن، تراکم سرامیک‌های فوق دما بالا به روش پرس گرم انجام شده است؛ و همچنین به دلیل اعمال فشار جهت متراکم کردن تصور به این بود که متراکم کردن بدون فشار امکان‌پذیر نیست. دست‌یابی به کامپوزیت متراکم (بالای ۹۸ درصد) بدون افزودنی به عنوان کمک سینتر حتی در دماهای بیش از $2150^\circ C$ با استفاده از این فرآیند دشوار است. از طرفی وجود حفره‌ها (تخلخل) بین‌دانه‌ای در ریزساختار که با رشد دانه همراه است، خصوصیات مکانیکی این ترکیب را به‌طور قابل‌توجهی کاهش می‌دهد [۱۰، ۱۸، ۲۱، ۲۲]. این روش، بدون اعمال فشار و برای متراکم سازی فقط از حرارت استفاده می‌شود. این فرآیند برای ساخت کامپوزیت‌های زیرکونیم-کاربیدسیلیسیم و به دلیل ساخت نمونه‌ای بالک با اشکال پیچیده مورد توجه و استفاده قرار گرفت. [۲۳].

۲-۴-۲- پرس گرم (Hot Press)

در فرآیند سینترینگ بدون اعمال فشار، امکان دست‌یابی به نمونه کاملاً چگال بسیار پایین است. اگرچه اعمال حرارت بالا باعث سینترینگ بهتر می‌شود، ولی جلوگیری از رشد دانه کاری دشوار و شاید غیرممکن بود. استفاده از روش‌های سینترینگ با اعمال فشار به صورت هم‌زمان، روشی مناسب برای غلبه بر این مشکل بود [۲۱]. پرس گرم از روش‌های مرسوم در جهت ساخت قطعات چگال بر پایه دی‌بورید است، معمولاً متراکم سازی پودرهای بر پایه دی‌بورید به دلیل پیوند کوالانت قوی آن‌ها و امکان نرخ نفوذ پایین، نیازمند اعمال حرارت بالا است. فرآیند پرس گرم دی‌بورید زیرکونیم در دمای بالا تا $2100^\circ C$ و $1800^\circ C$ و اعمال فشار به ترتیب $(20-30 \text{ MPa})$ و (80 MPa) صورت می‌گیرد.

سینترینگ بدون افزودنی نمونه‌های بر پایه دی‌بورید مثل زیرکونیم با ابعاد دانه $2\mu\text{m}$ ، دمای 1900°C و اعمال فشار 32MPa در مدت‌زمان ۴۵ دقیقه با تراکم تقریباً کامل به دست آمد. بررسی‌ها نشان داد که در شرایط یکسان، با کاهش اندازه ذرات می‌توان در دماهای پایین‌تر به تراکم کامل رسید. همچنین بررسی‌های دیگر نشان داد که آلودگی‌های اکسیدی موجود روی سطح ذرات از تراکم جلوگیری می‌کند و مانع اتصال ذرات و باعث رشد دانه در ترکیب‌های سرامیکی غیر اکسیدی می‌شود. پژوهش‌های صورت گرفته روی ترکیب TiB_2 نشان می‌دهد جهت رسیدن به تراکم نهایی، باید اکسیژن موجود کمتر از $0/5$ درصد وزنی باشد [۱۰]. ساخت کامپوزیت‌های سرامیکی با تراکم کامل با روش HP امکان‌پذیر است. وارد کردن دما و فشار به صورت یکنواخت باعث بهبود ساختار و کاهش تخلخل در ساختار می‌شود. از معایب این فرآیند انتخاب قالب مناسب با توجه به شرایط فشاری و دمایی و واکنش‌پذیری کم هست. در اکثر موارد از بوتله گرافیتی استفاده می‌شود [۲۴]. جهت کاهش آلودگی‌ها و بهبود فرآیند سینترینگ تا به امروز افزودنی‌های متفاوتی موردپژوهش قرار گرفته است که در ادامه همین فصل به آن می‌پردازیم.

۲-۴-۳- پرس گرم واکنشی (Reactive hot press)

مطالعات نشان داد استفاده از افزودنی‌های مختلف از جمله فلزی و سرامیکی در روش پرس گرم می‌تواند دمای متراکم‌سازی را کاهش داده و از رشد بی‌رویه ذرات زمینه جلوگیری کند، از طرفی پژوهش انجام‌شده بر کامپوزیت $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ نشان می‌دهد که در دماهای بالاتر از 1200°C ، فاز آمورف بین دانه نرم شده و استحکام نمونه به‌طور چشمگیری کاهش می‌یابد. این روش به‌عنوان فرآیندی جهت ساخت سرامیک‌های ZrB_2 با مقدار آلودگی کم و تراکم بالا در دماهای پایین‌تر معرفی می‌شود. در طی این فرآیند دو اتفاق رخ می‌دهد: واکنش مواد اولیه و تراکمی که باید در حین مرحله اعمال حرارت رخ دهد. استفاده از این روش پودرهای دی‌بورید زیرکونیم و دی‌بورید هافنیوم متراکم از پودرهای اولیه زیرکونیم و هافنیوم و بور سنتز شدند. ساخت کامپوزیت دی‌بورید هافنیوم با تراکم کامل از مواد اولیه هافنیوم و بور در دمای 1700°C ، با اعمال فشار 95MPa در مدت‌زمان ۱۰ دقیقه در خلأ به دست آمد [۱۰]. مزیت این فرآیند، متراکم شدن مخلوط مواد اولیه در دماهای پایین با آلودگی کم است. دست‌یابی به خلوص بالا با این فرآیند باعث افزایش تراکم در نمونه و ساختاری با ذرات ریزتر می‌شود. [۲۵]

۲-۴-۴- سینترینگ جرقه پلازما (sps) spark plasma sintering

استفاده از فرآیندهای نوین سینترینگ همچون پلاسمای جرقه‌ای، پلاسمای جرقه‌ای واکنشی و ترکیب پلاسمای جرقه‌ای و سنتز احتراقی (SHS) به‌عنوان گزینه‌های مناسب جهت برطرف کردن مشکل سینترینگ است. اصول، مفاهیم و روش فرایند پلاسمای جرقه‌ای در ادامه به صورت مفصل

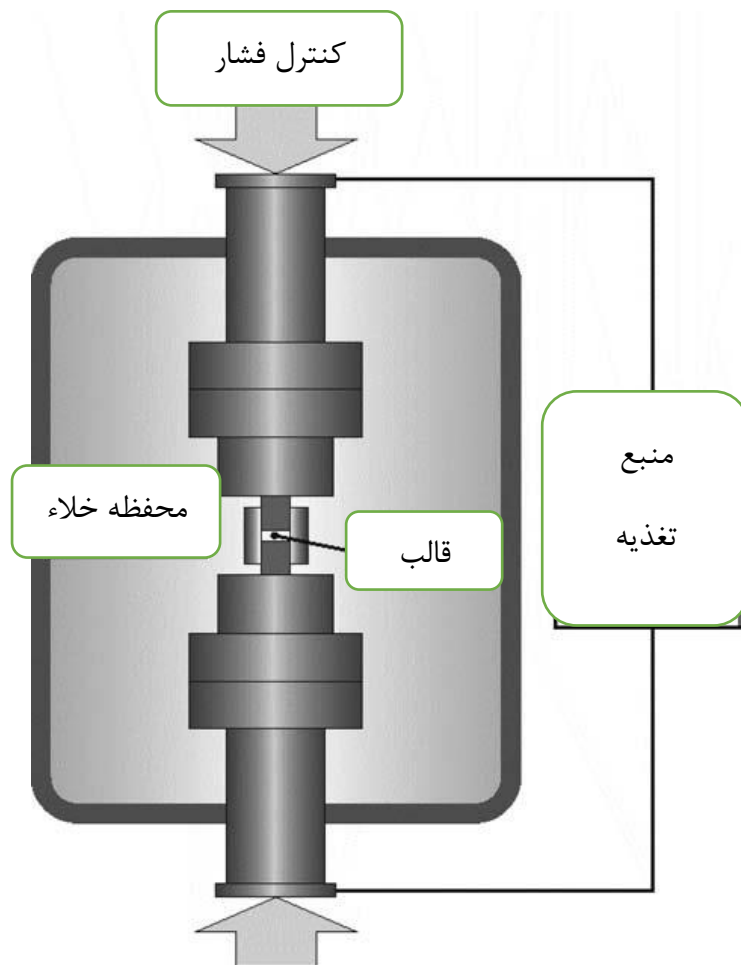
توضیح داده است. این روش در مقایسه با فرآیندهای متداول همچون پرس گرم، قابلیت حرارت‌دهی با سرعت‌های بالاتر، دمای سینترینگ پایین و مدت‌زمان نگهداری کمتر در حضور میدان الکتریکی پالسی و اعمال فشار خارجی دارد [۲۶-۲۹]. مهم‌ترین مزیت‌های این روش نسبت به سایر روش‌ها می‌توان عبارت‌اند از:

- ساخت نمونه بالک با سرعت بالا
- ساخت کامپوزیت با ساختاری همگن
- جلوگیری از رشد دانه زمینه و تأثیر مثبت در خصوصیات مکانیکی
- استفاده کمتر از کمک سینتر
- ساخت نمونه کامپوزیتی با ساختار و اندازه دانه بسیار ریز [۱۰، ۲۸، ۳۰]

۲-۴-۱- تاریخچه و روش سینتر با جرقه پلازما (SPS)

سرامیک‌های فوق‌دمابالا به دلیل داشتن پیوند کووالانسی قوی و ضریب نفوذ پایین جهت متراکم شدن نیاز به دمای بالا در کوتاه‌ترین زمان دارند که spark plasma sintering مناسب‌ترین روش است [۲].

سینترینگ پلاسمای جرقه‌ای یکی از روش‌های ساخت قطعات سرامیکی است که با توجه به رشد صنعت و نیاز به قطعاتی باکیفیت بالا و ساختارهای همگن مورد استفاده قرار گرفته است. مهم‌ترین و اصلی‌ترین مزیت‌های این فرآیند، ساخت قطعاتی با ترکیب‌های متفاوت است که می‌توان به‌عنوان مثال به تولید قطعات فلزی، کامپوزیت - فلز و ... اشاره کرد، شکل ۱-۲ تصویر دستگاه SPS را نشان می‌دهد که شامل اجرای مختلف از جمله منبع تغذیه، کنترل فشار، محفظه خلأ و قالب هست.



شکل ۱-۲- شما تیک از فرآیند sps

در این فرآیند، مواد اولیه پودر فلزات، سرامیک‌ها و یا مواد دیگر با اعمال جرقه پلاسما (که با ولتاژ پایین و جریان بسیار بالا در یک قالب گرافیتی) و اعمال فشار سنبه سینترینگ می‌شوند. در حال حاضر پژوهش‌ها و مطالعات اولیه بر روی این فرآیند ادامه دارد و پژوهشگرها سعی در شناخت و بررسی تأثیر این فرآیند بر مواد و ترکیب‌های گوناگون دارند.

این فرآیند دارای پتانسیل بالا در جهت تولید نمونه‌هایی با کیفیت‌تر با استحکام و خواص مکانیکی بهتر در مدت‌زمان کمتر نسبت به سایر فرآیندها را فراهم می‌سازد.

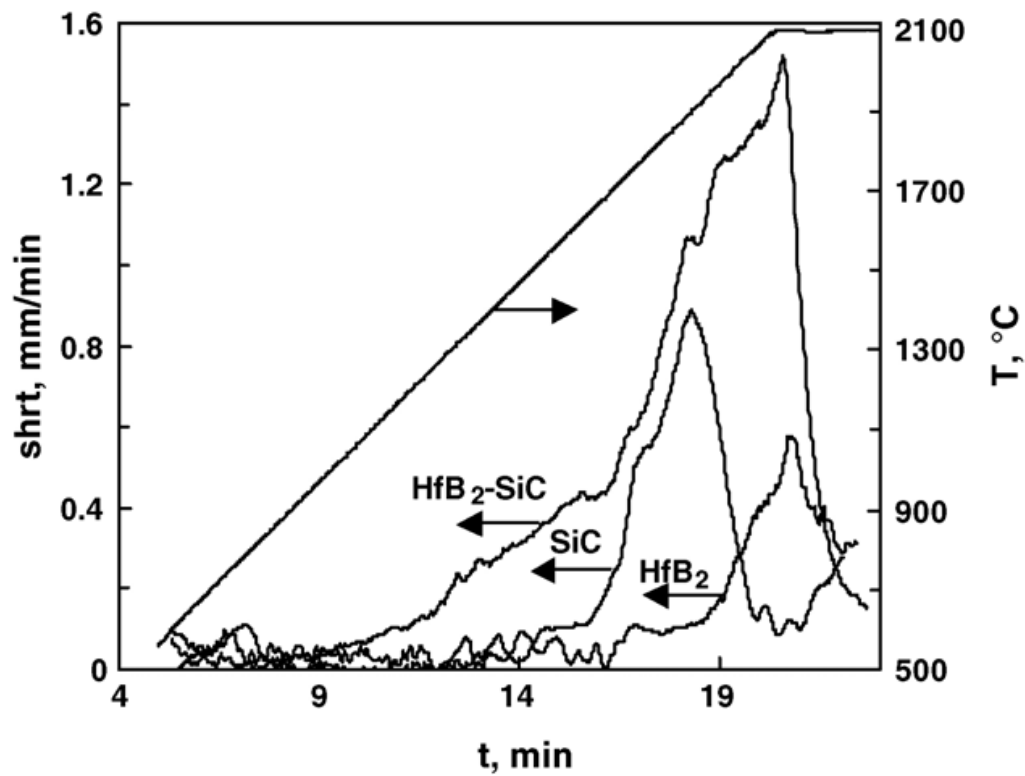
این روش نوین در موضوعات گوناگونی از جمله صنایع هوافضا، نظامی، مهندسی پزشکی، صنایع الکترونیک، نفت و گاز، ساخت پره‌های توربین و دیگر صنایع کاربرد دارد. با توجه به نوآوری و کاربردی بودن این فرآیند در صنایع حساس همچون هوافضا و نظامی پژوهش‌های بسیاری در کشورها مختلف بر روی این روش صورت گرفته است.

از سویی دیگر چالشی که پژوهشگرهای صنایع هوافضا را درگیر خودکرده مسئله ورود فضاپیما به جو هست و به دنبال راهی جهت غلبه بر گرمای ایجادشده توسط اصطکاک وسیله فضایی و اتمسفر می‌باشند چراکه وسایل نقلیه فضایی و برخی از وسایل مانند جنگ‌افزارها راهی جز خارج شدن از اتمسفر ندارند، این فضاپیماها پس از خروج از جو و هنگام بازگشت با سرعتی معادل ۲۰ برابر سرعت صوت را طی می‌کنند که باعث افزایش دما در سطح یا دماغه و قسمت‌های در معرض فشار می‌شوند. تحقیق‌ها تا به امروز نشان داده است که شاخص‌ترین راه برای حل مشکل فوق طراحی وسایل نقلیه ورود به جو به صورت جسم زاویه‌دار (پخ) است، ولی این نوع طراحی مستلزم فرود آرام و کنترل شده است جهت برطرف کردن این نقص ترکیب‌های مختلفی مورد آزمایش قرار گرفته و خواهند گرفت که وسیله نقلیه فضایی با سرعت و بدون ایجاد مشکل وارد جو شود [۳۱-۳۳]

۲-۶- ساخت کامپوزیت‌های پایه دی‌بورید هافنیوم و بررسی خصوصیات

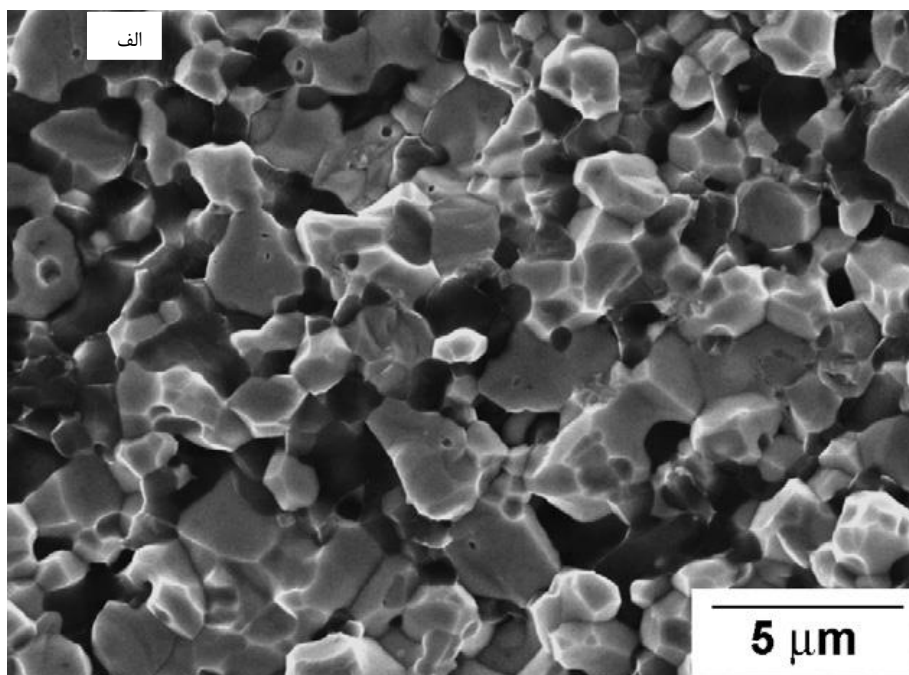
منتورد^۲ [۲] و همکاران در سال ۲۰۰۵ پژوهش خود را با عنوان تراکم ساختاری و خصوصیات مکانیکی HfB_2 -۳۰٪ SiC آغاز کرد و سپس به بررسی خصوصیات ساختاری و مکانیکی به روش SPS پرداخت. پارامترهای تعریف‌شده در این پژوهش دما 2100°C ، زمان ۳ دقیقه و فشار 30MPa هست که نتایج حاصل از این پژوهش نشان داد استحکام خمشی در دمای اتاق 590MPa و در دمای 1500°C 600MPa و چقرمگی $3/9$ و $4\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ هست. سرعت تراکم مخلوط HfB_2 - SiC بیشتر از HfB_2 و SiC جداگانه گزارش شد. بررسی‌های زیادی در مورد واکنش‌های سطحی پودر حین سینترینگ وجود دارد که باعث ذخیره‌سازی اکسیژن روی سطح ذرات دی‌بورید شد این آلودگی‌ها باعث درشت‌دانی در حین انتقال دما می‌شود که نیروی محرکه جهت تراکم را کاهش می‌دهد. وجود افزودنی SiC نقش سودمندی در افزایش تراکم HfB_2 در طول SPS دارد که از طریق واکنش SiC با ناخالصی‌های اکسیژنی صورت می‌گیرد. از جمله ناخالصی‌های اکسیژن می‌توان به HfO_2 و B_2O_3 اشاره کرد شکل ۲-۲ بیانگر تراکم سریع در کامپوزیت تقویت‌شده با افزودنی SiC نسبت به پودر HfB_2 و SiC خام هست.

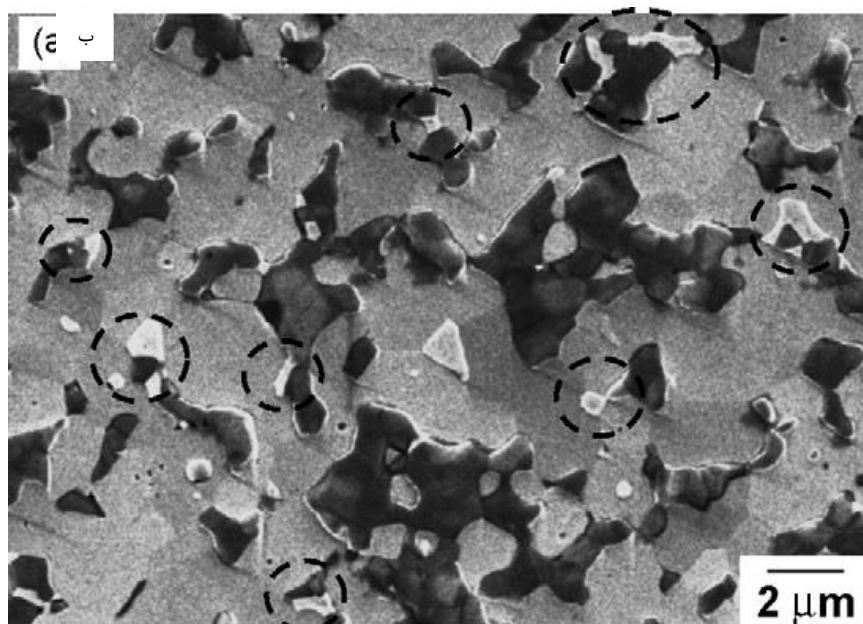
^۲Monteverde



شکل ۲-۲- تراکم سریع مخلوط پودری HfB_2 - SiC نسبت به پودر خام [۲]

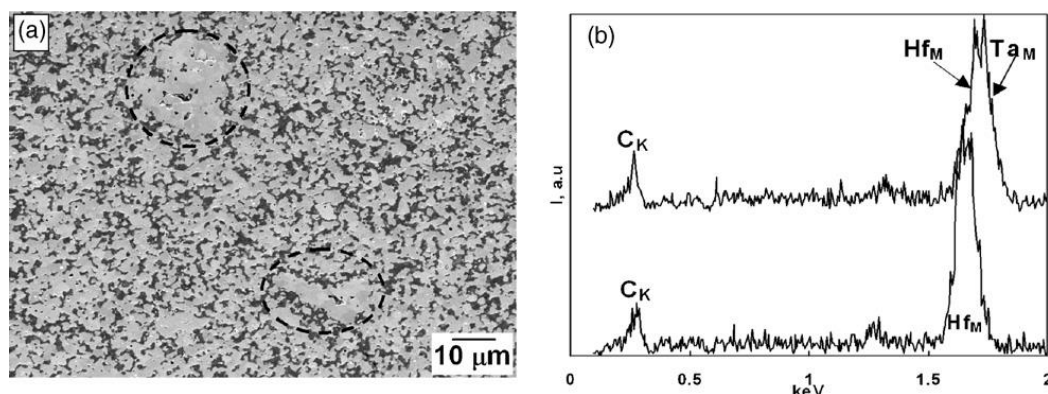
همچنین نتایج نشان داد وجود SiC شکل ۲-۳ علاوه بر از بین بردن تخلخلها در کنترل اندازه دانه مفید هست که همین امر باعث بهبود مقاومت خمشی و چقرمگی می شود.





شکل ۲-۳-الف) تصاویر SEM مقطع شکست (ب) بخش جلا داده شده [۲]

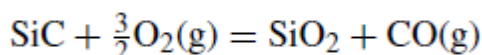
منتور^۳ [۳] در سال ۲۰۰۶ به بررسی کامپوزیت بر پایه دی‌بورید هافنیوم با افزودنی $TaSi_2$ با دو روش SPS و HP پرداخت. نتایج نشان داد مدت زمان کافی برای تراکم در روش SPS ۲۳ دقیقه و در HP ۱۴۰ دقیقه هست که دمان شروع سینترینگ در SPS $1300^\circ C$ و در HP $1520^\circ C$ گزارش شد. بررسی تصاویر SEM-EDX شکل ۲-۴ از نمونه جلا داده شده ماهیت یک ترکیب جدید کاربرد بر پایه Ta را نشان می‌دهد؛ که دارای شبکه مکعبی با اتم‌های Hf است. معمولاً چنین فرایندی توسط ذرات SiC با شکل نامنظم نمایان می‌شود.



شکل ۲-۴- تصاویر SE-SEM از آگلومره شدن ترکیب Ta با Hf (ب) طیف EDX مخلوط Hf یا (Ta, Hf) با کاربرد [۳]

^۳ Monteverde

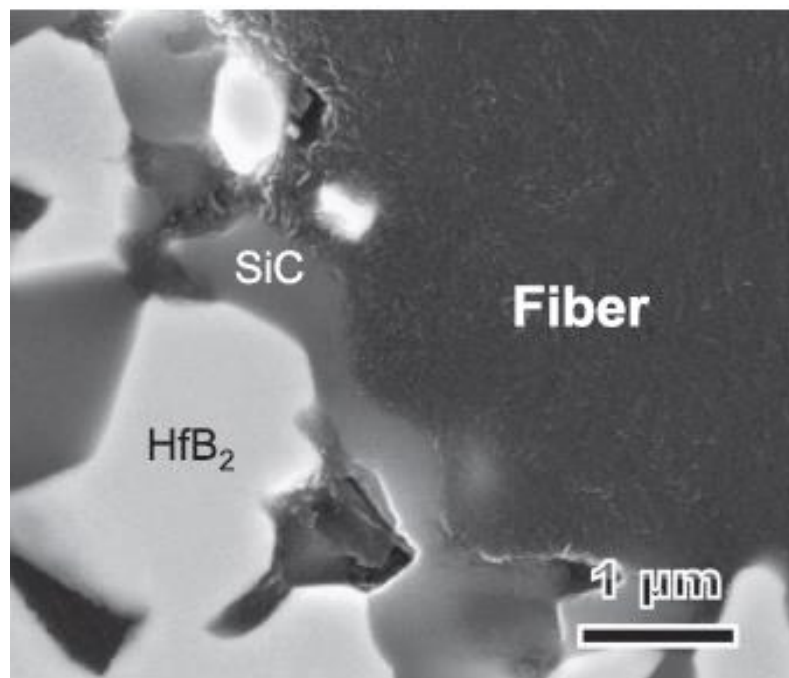
در بحث خواص مکانیکی مقاومت به خمش $\text{HfB}_2\text{-SiC-TaSi}_2$ ساخته شده به روش HP در دمای اتاق و 1500°C پرداختند که به ترتیب 665 MPa و 480 MPa گزارش شد که در دمای 1500°C ۲۸ درصد کاهش می‌یابد، در $\text{HfB}_2\text{-SiC-TaSi}_2$ به روش SPS پراکندگی داده‌ها زیاد است. بررسی تصاویر SEM و وجود آگلومره شدن نمی‌تواند توجیه مناسب جهت کاهش قدرت باشد چون از طرف دیگر ترک‌ها در مناطقی دیده می‌شود که ماشین‌کاری روی آن انجام شده که این اتفاق باعث تحریک ترک‌های ریز شده و کاهش استحکام را به دنبال دارد. در این پژوهش ثابت شد که هر دو کامپوزیت در شرایط اکسیداسیون در دمای 1450°C تا 1650°C را به خوبی تحمل می‌کنند که این محافظت از طریق یک پوشش سیلیکاتی حاصل می‌شود. همچنین نشان می‌دهد که چگونه SiC از HfB_2 به تنهایی در مقابل اکسیداسیون محافظت می‌کند. طبق واکنش زیر HfB_2 پس از اکسید شدن HfO_2 و B_2O_3 تولید می‌کند که کاربید با واکنش زیر:



کاربیدسیلیسیم با اکسیژن وارد واکنش شده و یک لایه سیلیکاتی تشکیل می‌دهد که مانع نفوذ بیشتر اکسیژن و تشکیل HfO_2 بیشتر در زیرلایه می‌شود در واقع محافظت بیشتر سطح در برابر اکسیداسیون را ایجاد می‌کند.

شاک^۴ [۳۴] و همکاران در سال ۲۰۱۲ تأثیر فیبر کربنی با درصدهای وزنی ۲۰ تا ۵۰ در کامپوزیت پایه $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ با فرایند سینترینگ HP را مورد بررسی قرار داده و رفتارهای متفاوتی را در خواص مکانیکی و ریزساختار مشاهده کردند. شروع سینترینگ چهار کامپوزیت در طی فرایند HP بسته به درصد وزنی فیبر کربنی از دمای 1490°C تا 1820°C شروع شد؛ یعنی با افزایش میزان درصد وزنی فیبر کربنی دمای سینترینگ افزایش و همچنین مانع چسبیدن ذرات SiC در حین پرس گرم می‌شود چون در پرس گرم احتمال چسبیدن ذرات در دمای بالا وجود دارد. همان‌طور شکل ۲-۵ نشان‌دهنده عدم واکنش افزودنی فیبر کربنی با زمینه HfB_2 است که بیانگر پایداری فیبر کربنی در دمای بالا را می‌باشد.

^۴ Shuqi

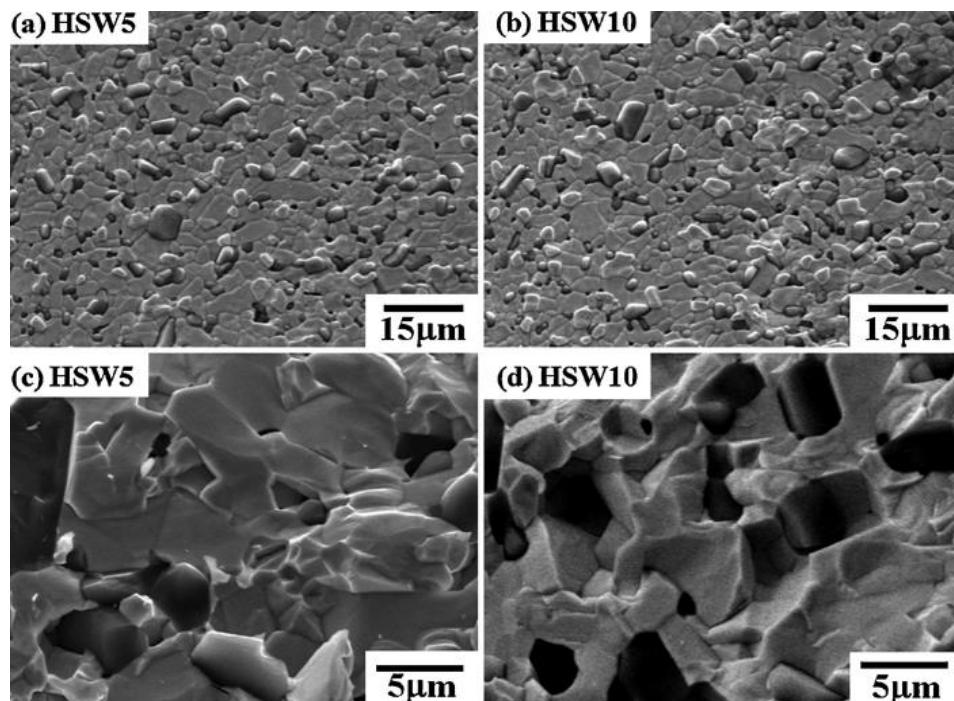


شکل ۲-۵- شما تیک عدم واکنش بین فیبر کربنی و زمینه HfB₂-SiC [۳۴]

افزایش ۲۰ تا ۳۰ درصد وزنی فیبر کربنی منجر به کاهش قابل توجهی استحکام خمشی می‌شود که می‌تواند ناشی از وجود تنش‌های حرارتی و عدم تطابق ضریب انبساط حرارتی اشاره کرد و با افزایش ۴۰ درصد وزنی مقاومت خمشی ثابت می‌ماند هرچند افزایش میزان درصد وزنی فیبر کربنی باعث کاهش استحکام می‌شود ولی مزیت آن این است که افزایش میزان افزودنی فیبر کربنی مانع چسبیدن ذرات به هم می‌شود. اگرچه هیچ واکنشی بین افزودنی و زمینه در حین HP صورت نمی‌گیرد ولی احتمال تنش کششی در داخل ساختار به دلیل عدم تطابق ضریب انبساط حرارتی پیش‌بینی می‌شود.

زاپاتا^۵ [۳۵] و همکاران در سال ۲۰۱۷ به بررسی افزودن ۲۰ درصد وزنی SiC بر مقاومت به خزش کامپوزیت پایه دی‌بورید هافنیوم و سپس افزودن ۲ درصد وزنی افزودنی La₂O₃ پرداختند. تجزیه تحلیل ساختاری پس از تغییر شکل، وجود فازهای جدید Hf-B-Si و Hf-B-Si-C را در سیستم نشان داد که تغییر شکل ناشی از گرم شدن به دلیل وجود فازهای جدید است. این فازها مقاومت ضعیفی در برابر اکسیداسیون و خزش نشان می‌دهند. اضافه کردن افزودنی‌های اکسیدی اثر منفی داشته و باعث کاهش مقاومت به خزش در سرامیک‌های فوق دما بالا می‌شود. با این حال افزودنی‌های اکسیدی نمی‌تواند انتخاب مناسب برای کامپوزیت مورد استفاده در شرایط فراصوت باشد.

^۴ Zapata

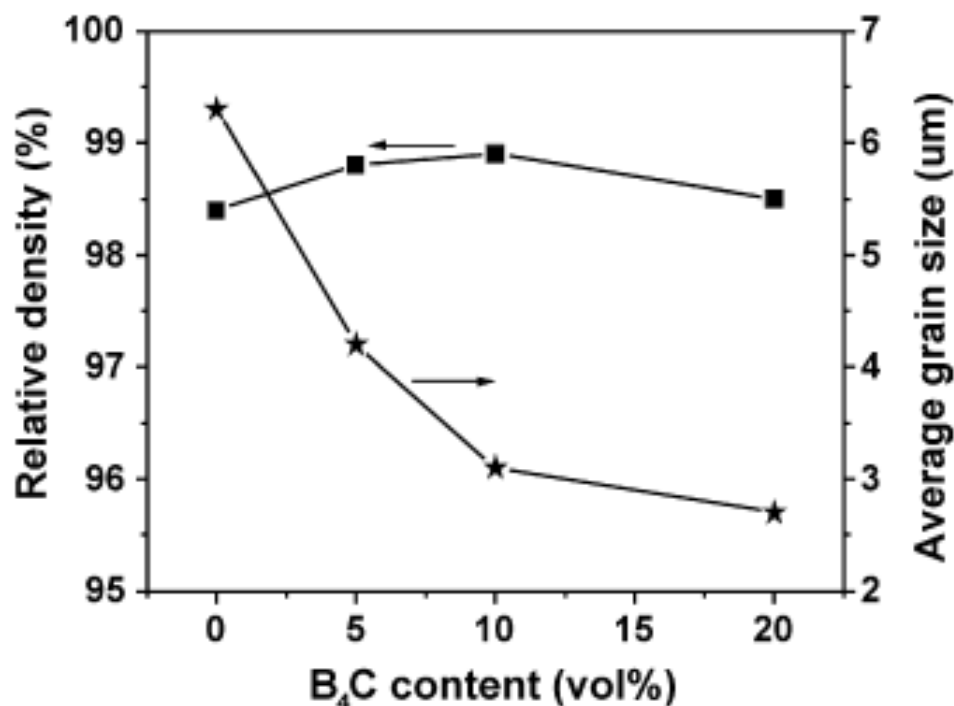


شکل ۲-۶- الف و ب) سطح جلا داده شده و مقطع شکست ۵ درصد وزنی WC ج و د) سطح جلا داده شده و مقطع شکست ۱۰ درصد وزنی [۳۶]

دی [۳۶] و همکاران در سال ۲۰۱۲ اثر افزودن کاربید تنگستن بر روی کامپوزیت $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ با درصدهای وزنی (۰، ۵، ۱۰) در دمای 2000°C تا 2200°C در حالت سینترینگ بدون فشار مورد بحث قرار دادند، مشخص شد که تراکم $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ فقط با افزایش دما امکان پذیر است، چگالش نسبی با افزودن ۱۰ درصد وزنی کاربید تنگستن ۷۰ درصد گزارش شد. علاوه بر این WC در ترکیب $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ زمانی اثرگذار است که درصد وزنی آن کمتر از ۵ درصد وزنی باشد. با توجه به وجود ناخالصی‌های موجود در ترکیب حضور WC از طریق واکنش باعث از بین رفتن ناخالصی‌ها و چگالش بهتر می‌شود. نتایج خواص مکانیکی مشخص کرد با اضافه کردن ۵ و ۱۰ درصد وزنی به‌طور هم‌زمان در کامپوزیت $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ سختی به ترتیب $13/9 \text{ GPa}$ و $14/6 \text{ GPa}$ هست که بسیار پایین تراز کامپوزیت $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ هست که این مورد به بزرگی ذرات نسبت داده می‌شود. همچنین اختلاف ضریب انبساط حرارتی در فازهای مختلف باعث ایجاد تنش‌های پس‌ماند می‌شود که ترک‌های ریز را به همراه دارد و این موضوع سبب کاهش سختی می‌شود. مدول یانگ برای کامپوزیت‌هایی تقویت‌شده با ۵ و ۱۰ درصد وزنی 516 GPa و 511 GPa گزارش شد که این میزان کاهش به دلیل وجود تخلخل در ساختار با میزان بالای WC هست. مقدار زیاد WC در ترکیب باعث به وجود آمدن فازهای C(W,Hf) و B(W,Hf) در مرز دانه‌ها می‌شود که همین امر باعث شکست در مرز دانه‌ها و کاهش استحکام شکست می‌شود شکل ۲-۶. مقاومت به اکسیداسیون یکی از قابلیت‌های مهم از

^۵ De

کامپوزیت‌هاست که در کامپوزیت $\text{HfB}_2 - \text{SiC} - 10\% \text{WC}$ در دمای 2200°C مورد آزمایش قرار گرفت و نتایج آن در دمای 1500°C مشابه کامپوزیت $\text{HfB}_2 - \text{SiC}$ نشان داده شد. یک لایه SiO_2 از جنس سیلیکات روی سطح قرار گرفته که ترکیبی از HfO_2 , SiO_2 , B_2O_3 هست که افزودن WC باعث ایجاد لایه شیشه‌ای خارجی روی سطح می‌شود، این ترکیب که دارای ویسکوزیته بالا در ناحیه دوفازی است که باعث بهبود اکسیداسیون می‌شود و با رسیدن دما به 1800°C پایه سیلیکاتی تبخیر شده و $\text{HfB}_2 - \text{SiC}$ در معرض اکسید شدن قرار می‌گیرد که WC بر آن غلبه می‌کند.

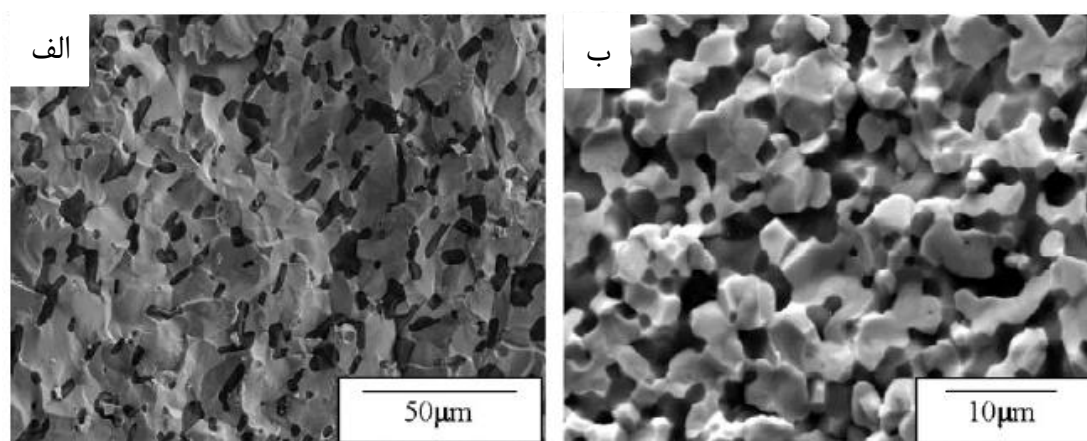


شکل ۲-۷- میزان چگالی نسبی و اندازه دانه با افزودن B_4C [۳۷]

لینگ^۷ [۳۷] و همکاران در سال ۲۰۰۹ بررسی افزودنی B_4C بر روی زمینه دی‌بورید هافنیوم و بررسی ریزساختار و خصوصیات مکانیکی کامپوزیت $\text{HfB}_2 - \text{SiC}$ پرداختند. مشخص شد که با اضافه کردن B_4C با درصد وزنی (۰، ۵، ۱۰، ۲۰) رفتارهای متفاوتی در ریزساختار اتفاق می‌افتد. در واقع چگالی نسبی در کامپوزیت پایه دی‌بورید هافنیوم بسته به میزان افزودنی B_4C هست شکل ۲-۷. همین‌طور میزان B_4C آزاد باعث رشد دانه می‌شود. ولی استفاده از ۵ درصد وزنی B_4C می‌تواند به تراکم و توزیع یکنواخت ذرات کمک کند. ولی استفاده بیش از حد به دلیل عدم تطابق ضریب انبساط حرارتی و ایجاد تنش‌هایی در مرز دانه‌ها باعث تغییراتی در ساختار مکانیکی و کاهش هدایت حرارتی می‌شود.

^۷ Ling

خصوصیات مکانیکی کامپوزیت $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ با اضافه کردن درصد وزنی مختلف B_4C نتایج مختلفی در آزمون‌های سختی، استحکام خمشی و چقرمگی داشت. با اضافه کردن ۲۰ درصد وزنی افزودنی B_4C سختی از 17GPa $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ به 20GPa افزایش یافت همچنین مقاومت به شکست از $4/2\text{MPa.m}^{1/2}$ به $7/2\text{MPa.m}^{1/2}$ تغییر یافت. اضافه کردن B_4C بر نوع شکست تأثیر دارد به طوری که بدون افزودنی شکست درون دانه‌ای اتفاق می‌افتد ولی با اضافه کردن کاربید بور شکست بین‌دانه‌ای است شکل ۲-۸. افزایش تراکم و اندازه دانه‌ریز در کامپوزیت $\text{HfB}_2\text{-SiC-B}_4\text{C}$ باعث افزایش استحکام می‌شود ولی با اضافه کردن ۲۰ درصد وزنی استحکام کاهش می‌یابد و همچنین مانع تراکم کامپوزیت شده و تنش‌های باقی‌مانده به دلیل عدم تطابق انبساط حرارتی در مرز دانه‌ها افزایش می‌یابد. خصوصیات دمایی کامپوزیت‌های تقویت‌شده با کاربید بور و بدون افزودنی در دمای 300°C تا 1850°C محاسبه شد مشخص گردید که وجود B_4C در کامپوزیت با افزایش دما هدایت حرارتی کاهش می‌یابد.



شکل ۲-۸- تغییر نوع شکست با افزودن کاربید بور الف) کامپوزیت $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ ب) $\text{HfB}_2\text{-SiC-B}_4\text{C}$ [۳۷]

دی^{۳۸}] و همکاران در سال ۲۰۱۲ به بررسی ریزساختار و بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ تقویت‌شده با HfC پرداخت. در ابتدا مخلوط پودری HfB_2 و HfC از طریق فرایند سنتز به دست آمد. عملیات سینترینگ با روش HP در دمای 2000°C و فشار 30MPa انجام شد. مشخص شد که اضافه کردن HfC باعث تراکم در ریزساختار کامپوزیت $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ می‌شود. ولی در ساختار کامپوزیت $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ وجود ترک‌های ریز نمایان است که می‌توان به تنش‌های پسماند ناشی از خنک کردن بعد از سینترینگ اشاره کرد. ولی در ساختار تقویت‌شده با HfC چنین اتفاقی دیده نمی‌شود. نتایج خصوصیات مکانیکی برای کامپوزیت‌های $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ و همچنین کامپوزیت تقویت‌شده با HfC مشخص کرد که مقدار سختی کامپوزیت $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ 21GPa هست که با اضافه

^۳ De

کردن HfC به $19/6 \text{ GPa}$ کاهش یافت؛ که می‌توان این میزان کاهش را به میزان سختی ذاتی HfC و HfB₂ نسبت داد، از طرف دیگر می‌توان به ریزدانه بودن هم اشاره داشت. مدول یانگ کامپوزیت HfB₂-SiC و HfB₂-SiC-HfC به ترتیب 489 و 499 GPa گزارش شد و استحکام شکست برای HfB₂-SiC از $3/95 \text{ MPa.m}^{1/2}$ به $5/09 \text{ MPa.m}^{1/2}$ رسید. یکی از عوامل مهم در استحکام یک کامپوزیت اندازه دانه هست که رشد بی‌رویه ذرات باعث کاهش استحکام می‌شود.

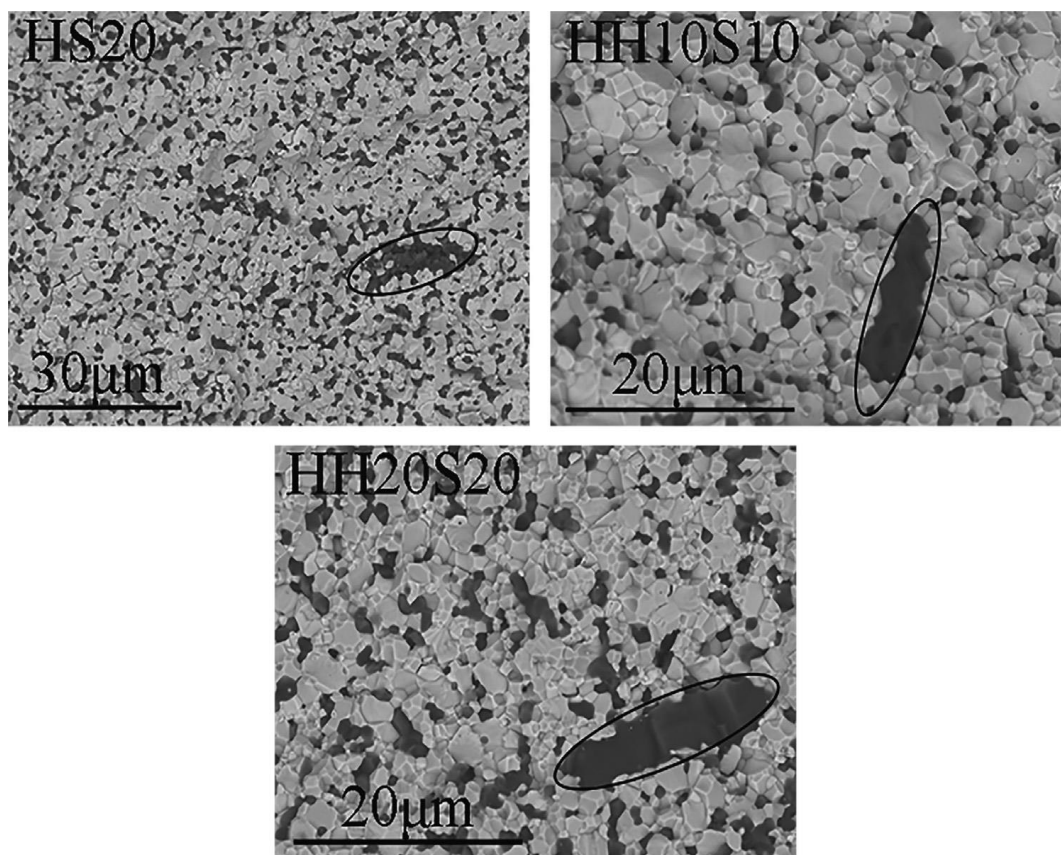
زاپاتا^۹ [۳۹] و همکاران در سال ۲۰۱۲ به بررسی خصوصیات مکانیکی کامپوزیت‌های فوق دما بالای پایه ZrB₂ و HfB₂ به روش پلاسمای جرقه‌ای پرداختند. در ابتدا روش سینترینگ به صورت SPS انجام شد. دمای لازم جهت سینترینگ ZrB₂ خالص 2000°C و HfB₂-SiC و HfB₂-SiC-La₂O₃ 1950°C و ZrB₂-SiC و HfB₂ / ZrB₂-SiC-La₂O₃ 2100°C هست. نتایج تصاویر الکترونی روبشی آگلومره‌های سخت در ریزساختار HfB₂-SiC را نشان می‌دهند که می‌توان به چگالی بالای ترکیب پایه HfB₂ نسبت به ZrB₂ دانست. همچنین وجود تنش‌های باقی‌مانده در سرامیک‌های مبتنی بر Hf و Zr به دلیل کاهش دما بعد از فرایند SPS نسبت داد؛ که جهت جلوگیری از این تنش‌ها از افزودنی La₂O₃ استفاده شد. SiC با مقدار زیاد باعث افزایش تنش‌های باقی‌مانده در ترکیب می‌شود آگلومره‌های به وجود آمده باعث کاهش مرز دانه‌ها دی‌بورید می‌شود در نتیجه باعث افزایش اندازه ذرات زمینه و کاهش تنش‌های باقی‌مانده می‌شود. استحکام خمشی با اضافه کردن فازهای ثانویه مثل SiC و La₂O₃ از 400 MPa به 700 MPa و برای HfB₂ از 500 MPa به 700 MPa افزایش یافت که این افزایش استحکام به دلیل عدم رشد ذرات در هنگام فرآیند سینترینگ است. با اضافه کردن SiC سختی ZrB₂ از $16/5 \text{ GPa}$ به 21 GPa رسید و برای HfB₂ از $19/8 \text{ GPa}$ به 27 GPa گزارش شد.

یان^{۱۰} [۴۰] و همکاران در سال ۲۰۱۶ به بررسی اثر افزودنی HfC و SiC بر ریزساختار و خصوصیات مکانیکی کامپوزیت پایه دی‌بورید هافنیوم پرداختند. سینترینگ به صورت HP در دمای 2000°C به مدت ۱ ساعت با فشار 30 MPa انجام شد. هر دو افزودنی SiC و HfC به‌عنوان فاز تقویت‌کننده در جهت بهبود ریزساختار و خصوصیات مکانیکی به سرامیک مبنی بر HfB₂ اضافه شد. مشخص شد که هر دو افزودنی مانع رشد بیش‌ازحد HfB₂ می‌شود چون ذرات افزودنی به‌طور منظم در مرز دانه‌ها قرار گرفته‌اند اما اثر SiC بیشتر از HfC بود. وقتی SiC و HfC به‌صورت هم‌زمان به مقدار ۲۰ درصد وزنی به کامپوزیت HfB₂ اضافه می‌شود علاوه بر اینکه از رشد دانه جلوگیری می‌کند

^۸ Zapata

^۹ Yuan

می‌تواند بهترین ساختار را تشکیل دهد. ولی چندین تجمع ذرات SiC در ساختار قابل مشاهده است که باعث افزایش تنش‌های پسماند می‌شود که برای خصوصیات مکانیکی کامپوزیت HfB₂-SiC مضر است شکل ۲-۹. با اضافه شدن HfC تغییر حالت شکست مشاهده می‌شود که در کامپوزیت HfB₂-SiC نوع شکست بین‌دانه‌ای است ولی در کامپوزیت تقویت‌شده با ۱۰ و ۲۰ درصد وزنی بین‌دانه‌ای و درون‌دانه‌ای گزارش شد. سختی بالای کامپوزیت‌های تقویت‌شده با HfC و SiC می‌تواند به ساختار بدون عیب و نقص HfB₂ تقویت‌شده با ۲۰ درصد وزنی اشاره کرد که دلیل آن سختی ذاتی و ساختار ریز نسبت به سایر کامپوزیت‌ها است.

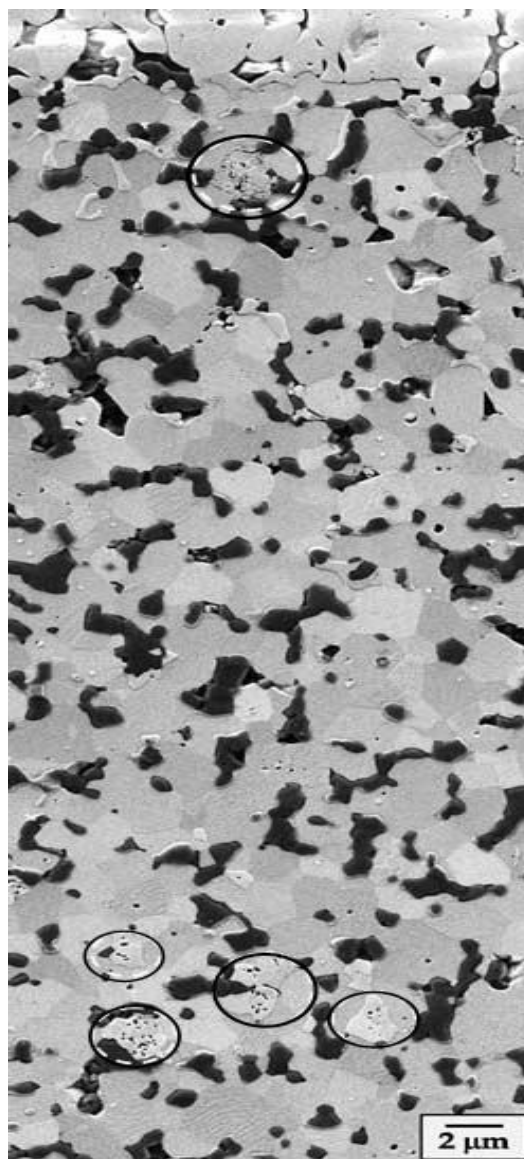


شکل ۲-۹- تجمع SiC در ساختار کامپوزیت مبتنی بر HfB₂ [۴۰]

منتورد^{۱۱} [۴۱] در سال ۲۰۰۴ به بررسی پایداری حرارتی کامپوزیت‌های بر پایه دی‌بورید پرداخت و کاربردهای این کامپوزیت را در دماهای بالا بررسی کرد. هردو کامپوزیت از مخلوط پودری با درصد حجمی HfB₂-۱۹/۵SiC-۳HfC و ZrB₂-۳۷/۵HfB₂-۱۸/۵SiC-۳HfC تشکیل شده است. افزودنی HfN جهت متراکم سازی ریزساختار و کمک سینتر و همچنین از SiC جهت جلوگیری از رشد ذرات زمینه استفاده شد. هردو کامپوزیت با توجه به میزان خوردگی و افزایش وزنی که در

^{۱۰} Monteverde

مدت ۲۰ ساعت در دمای 1450°C داشتند شرایط خوب و پایداری از خود نشان دادند؛ که می‌توان به وجود لایه سیلیکاتی ایجادشده بر روی سطح و بسته شدن منافذ اشاره کرد در مراحل آزمایش‌ها نشان داد که ترکیبات تفاوت فراوان در مقاومت به اکسیداسیون دارند و کامپوزیت $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ پاسخ بهتری نسبت به ترکیب $\text{ZrB}_2\text{-HfB}_2\text{-SiC}$ می‌دهد. از طرف دیگر وجود ذرات SiC به میزان ۲۰ درصد در ترکیب زمینه دی‌بورید بهبود مقاومت به اکسیداسیون را به‌طور چشمگیری افزایش می‌دهد. واکنش ذرات SiC در مقابل شرایط اکسیداسیون در دمای بیش از 1400°C مشاهده شد، حضور ذرات SiC اکسید نشده در زیر سطوح می‌تواند نقش مهمی در کنار فازهایی داشته باشند که سرعت اکسیداسیون در زیر لایه را افزایش می‌دهد. ذرات SiC در نقاط سه‌گانه دی‌بورید ساکن شده و مانع نفوذ اکسیژن و تبدیل آن به MO_2 ($\text{M}=\text{Hf}, \text{Zr}$) می‌شود شکل ۲-۱۰.



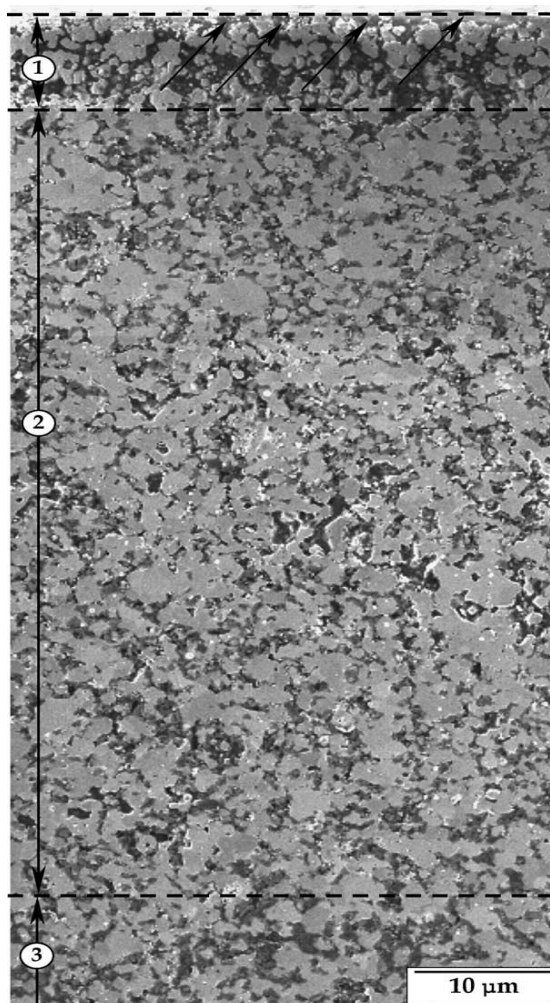
شکل ۲-۱۰- SEM کامپوزیت $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ پس از عملیات حرارتی [۴۱]

منتورد^{۱۲} [۴۲] در سال ۲۰۰۵ به بررسی سنتز سرامیک‌های فوق دمابالا و خصوصیات ریزساختاری کامپوزیت HfB₂-SiC پرداخت. ترکیب پودری جهت ساخت کامپوزیت Hf, Si, B₄C انتخاب شد. در دمای ۱۳۷۵°C تا ۱۶۰۰°C فرایند سنتز صورت گرفت. نتایج و تحلیل‌های فرایند سینترینگ به روش HP برای کامپوزیت HfB₂-SiC مشخص کرد نیاز به دمای کمتری نسبت به HfB₂ یکپارچه دارد و این اتفاق می‌تواند به دلیل نفوذپذیری سخت پودر اولیه باشد. آلودگی سطح پودری باعث ایجاد درشت‌دانگی در دمای بالا می‌شود. در دمای بالا SiC در اطراف زمینه حلقه‌زده و مانع رشد ذرات زمینه در ساختار می‌شود. بررسی و تحلیل‌ها وجود ترک در ریزساختار را ناشی از عدم تطابق ضریب انبساط حرارتی ثابت کرد. همچنین مشخص شد در دمای بالای ۱۵۰۰°C تخریب در ریزساختار را شاهد هستیم که باعث کاهش استحکام کامپوزیت می‌شود در واقع ذرات HfC به آسانی اکسید شده ولی قسمت‌هایی که زیرپوشش سیلیکاتی قرار داشتند آسیب کمتری دیدند. در آزمون اکسیداسیون چندین تغییر در ساختار مشاهده شد و تحلیل‌ها نشان دادند که در دمای ۸۰۰°C HfB₂ و HfC بدون دخالت SiC شروع به اکسید شدن می‌کند. در دمای ۱۴۰۰°C SiC وارد واکنش می‌شود و سیلیس با بور تشکیل می‌شود و حفاظت سطح در برابر شرایط اکسید چند برابر می‌کند.

منتورد^{۱۳} [۴۳] و همکاران در سال ۲۰۰۵ به بررسی مقاومت در برابر اکسیداسیون کامپوزیت HfB₂-SiC در دمای ۱۶۰۰°C پرداخت. شرایط اکسیداسیون در دمای ۱۶۰۰°C به مدت ۸۰ دقیقه در معرض عملیات حرارتی قرار گرفت. نتایج بررسی آزمایش ۲۰ ساعت در دمای ۱۴۵۰°C شواهدی را ارائه داد که بعد از ۱۰ ساعت پوسته‌های اکسیداسیون روی سطح نمایان شد. شروع واکنش و تشکیل فاز در کامپوزیت HfB₂-SiC بعد از شروع پرس، باعث به وجود آمدن Hf(C N) و BN و یک ترکیب مبتنی بر Si می‌شود، اگرچه این مقدار محدود گزارش شد ولی تأثیر مثبتی در دمای ۱۳۵۰°C داشت. در دمای بالای ۱۴۰۰°C حضور SiC به‌طور چشمگیری مقاومت به اکسیداسیون را به دلیل تشکیل لایه سیلیکاتی افزایش داد. نتایج و تحلیل در مورد ریزساختار و مقاومت به اکسیداسیون نشان داد که از Si₃N₄ به‌عنوان کمک سینتر و از SiC در جهت جلوگیری از رشد دانه در کامپوزیت HfB₂-SiC مورد استفاده قرار گرفت. تغییرات جزئی در طی عملیات حرارتی نشان داد که الگوی موجی نشان‌دهنده بی‌ثباتی پوسته اکسید شده و میزان رشد لایه اکسیدی در قسمت خارجی نمونه هست. در دمای ۱۶۰۰°C سبب اکسید بیشتر SiC پوسته شیشه‌ای ضخیم‌تر شده که باعث جلوگیری از انتشار اکسیژن می‌شود شکل ۲-۱۱.

۱۱ Monteverde

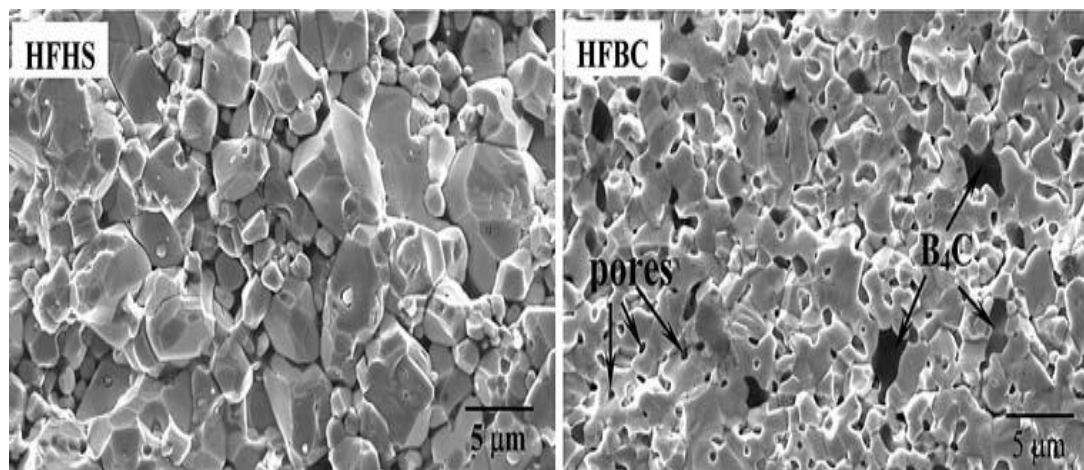
۱۲ Monteverde



شکل ۲-۱۱-SEM از یک مقطع کامپوزیت، ۱ پوسته اکسید خارجی، ۲ پوسته متوسط؛ ۳ پیک بدون واکنش. فلش‌های سیاه مشکی بیرونی‌ترین لایه شیشه‌ای نازک را نشان می‌دهد. [۴۳]

منتورد^{۱۴} [۲۰] در سال ۲۰۰۸ پژوهش خود را با عنوان سینترینگ دی‌بورید هافنیوم به روش پرس گرم (HP) شروع کرد؛ مشخص شد که اکسیدهای روی سطح پودر می‌تواند نتایج منفی در حین سینترینگ نشان دهد که برای حل این مشکل می‌توان از کمک سینترهایی مانند B_4C و $HfSi_2$ جهت رفع اکسید و آلودگی و حذف ناخالصی‌ها استفاده کرد. $HfSi_2$ برعکس B_4C ، حذف ناخالصی‌های اکسیدی سطح از طریق یک‌فاز مایع مبتنی بر Si کنترل می‌شود و امکان تراکم تا دمای ۱۶۰۰ درجه سانتی‌گراد را فراهم می‌کند که این دما به مراتب پایین‌تر از B_4C ($1900^\circ C$) است. فاز مایع که از $HfSi_2$ به دست می‌آید در واقع از واکنش با اکسیژن روی سطح ذرات دی‌بوریدها است، که در دمای $1300^\circ C$ بین $HfSi_2$ و HfB_2 هست، که بعد از سینترینگ ریزساختار متفاوتی رو شاهد هستیم، علاوه بر نقش تقویت‌کننده، مانع رشد پیش از حد دی‌بورید می‌شود، در حالی که $HfSi_2$

رشد دانه را افزایش می‌دهد. با بررسی شرایط تراکم و ریزساختار و با مقایسه B_4C ، تأثیر $HfSi_2$ به‌عنوان یک افزودنی مؤثر جهت تراکم در دماهای پایین مشهود است. دمای شروع سینترینگ مواد حاوی $HfSi_2$ در دمای $1340^\circ C$ و ترکیب حاوی B_4C در دما $1700^\circ C$ هست، که افزایش تراکم در $HfSi_2$ با یک‌فاز مایع همراه بود. در مقابل، B_4C تأثیر قابل‌توجهی در متراکم سازی نمونه در دماهای بالاتر از $1750^\circ C$ و مدت‌زمان طولانی از خود نشان می‌دهد. تصاویر SEM شکل ۲-۱۲ نتایج مختلفی را در ریزساختار نشان می‌دهد. در ترکیب حاوی $HfSi_2$ تخلخل باقی‌مانده مشاهده نشده، اما رشد دانه مشاهده شده می‌تواند به دلیل سینترینگ در دمای $1600^\circ C$ نسبت داده شود. با توجه به تصاویر سطح شکست برای کامپوزیت HfB_2-B_4C و HfB_2-HfSi_2 به ترتیب شکست درون‌دانه‌ای و بین‌دانه‌ای را گزارش می‌دهد.



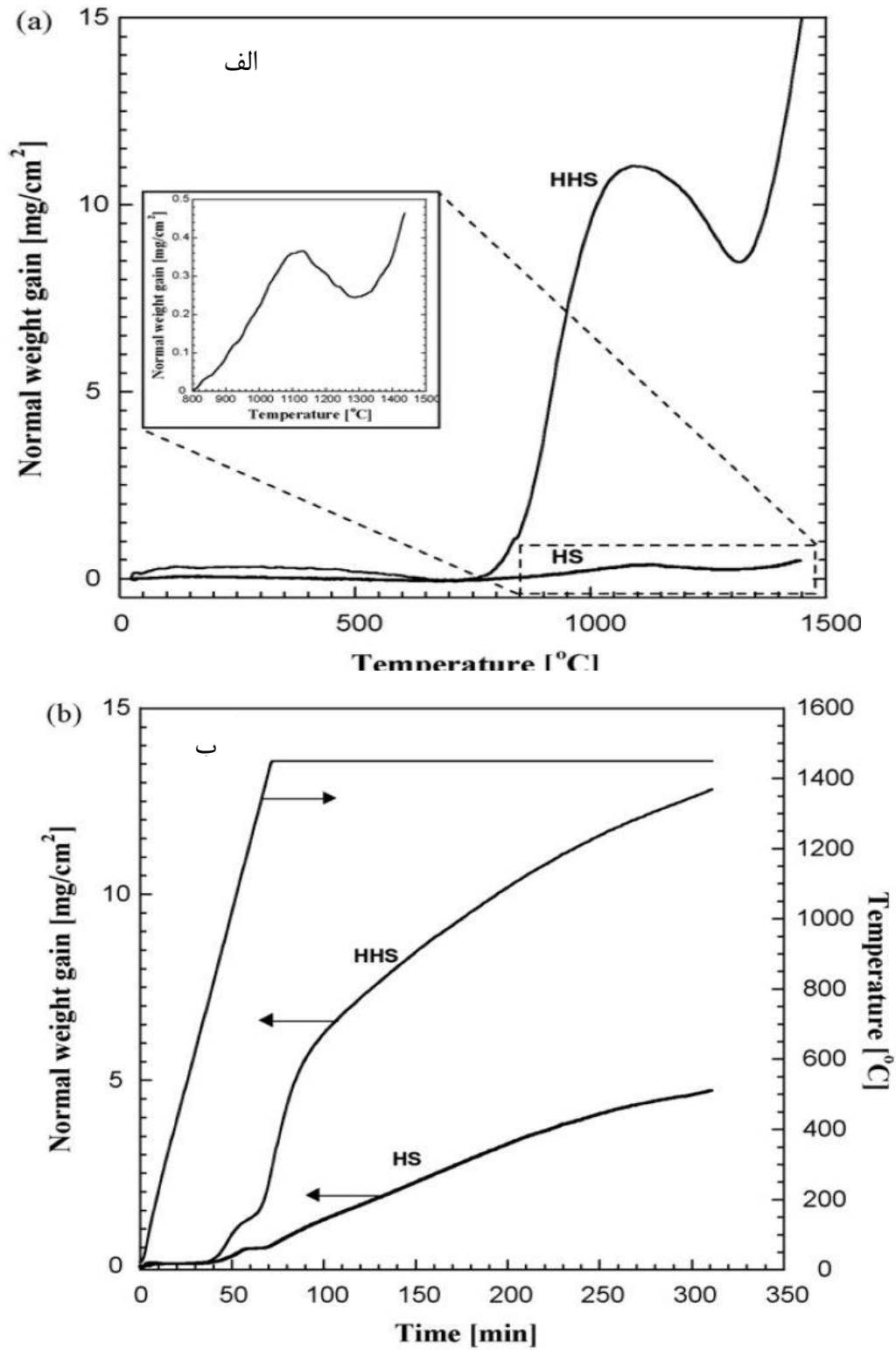
شکل ۲-۱۲- سطح شکستگی مواد HFHS و HFBC [۲۰]

روبرتا لیچر^{۱۵} [۴۴] و همکاران در سال ۲۰۰۹ پژوهش خود را تحت عنوان بررسی کامپوزیت‌های HfB_2-SiC و $HfB_2-HfC-SiC$ سینتر شده با فرآیند SPS و SHS آغاز کرد. فرآیند تراکم سازی کامپوزیت‌های HfB_2-SiC و $HfB_2-HfC-SiC$ با روش SHS^{۱۶} و ترکیبات بدون افزودنی با SPS انجام شد. در سیستم سه فازی از Hf , B_4C , Si و گرافیت استفاده شد، مشخص شد که کامپوزیت $HfB_2-HfC-SiC$ مقاومت به اکسیداسیون کمتری از خود نشان می‌دهند درحالی‌که سیستم HfB_2-SiC میزان اکسید سطح کم و پایداری حرارتی بهتر در دمای $1450^\circ C$ از خود نشان می‌دهد که این امر می‌تواند به وجود HfC و مقدار کم SiC در سیستم سه فازی نسبت دهیم که وظیفه تشکیل لایه شیشه سیلیکاتی را دارد. سنتز پودر از روش SHS صورت گرفته است. سنتز و تولید کامپوزیت SHS سریع و میزان حرارت کمتر و ساختار ریزدانه‌تر را گزارش داد. مقاومت

^{۱۴} Roberta Licheri

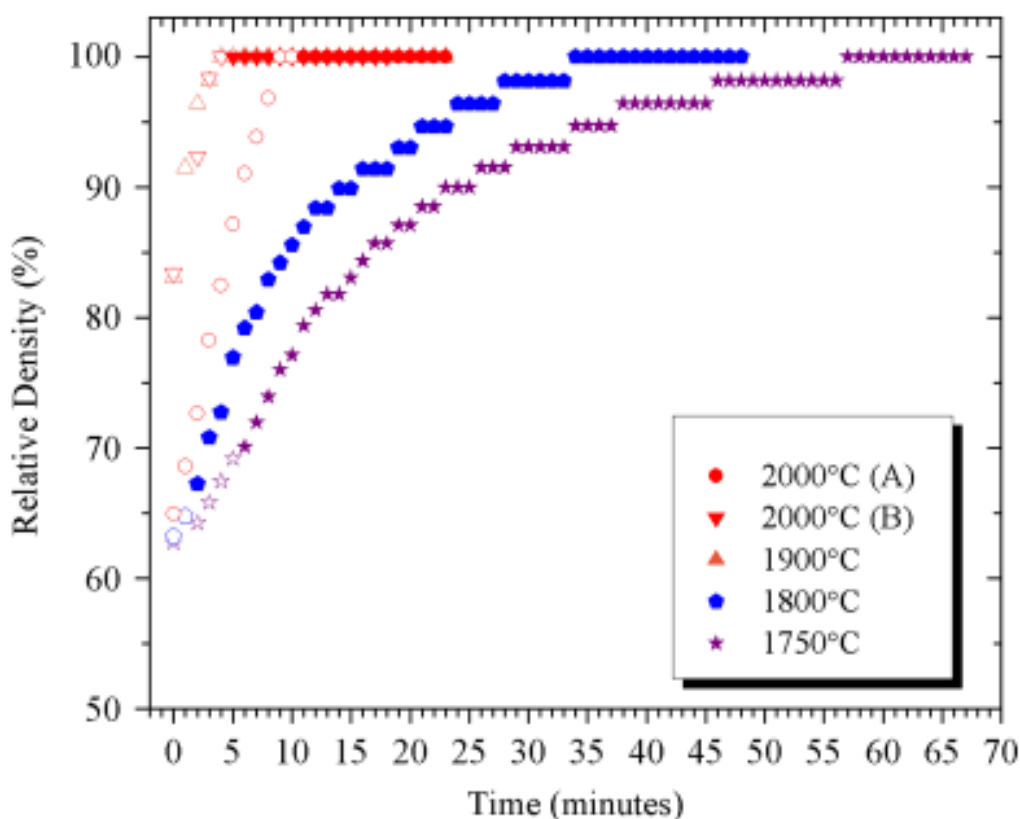
^{۱۵} self-propagating high-temperature synthesis

به اکسیداسیون هردو کامپوزیت تولیدشده با توجه بر تغییر جرم نمونه در محیط‌های اکسیدکننده (هوا) و در دمای بالا مورد ارزیابی قرار گرفت. شکل ۲-۱۳ برای هر دو سیستم دوفازی و سه فازی به‌وضوح دیده می‌شود سیستم دوفازی مقاومت به اکسیداسیون بهتری را از خود نشان می‌دهد. در مورد آزمایش هم‌دما در شکل الف رفتار اکسیداسیون معمولی در افزایش وزن نشان می‌دهد. (سیستم SHS الف). شروع واکنش اکسیداسیون نمونه مطابق با نقطه شروع و افزایش وزن در دمای 800°C ثبت شده است. درحالی‌که افزایش وزن در سیستم $\text{HfB}_2\text{-HfC-SiC}$ بسیار سریع تا مقادیر 10mg/cm^2 و برای سیستم دوفازی 5mg/cm^2 HS است. افزایش وزن در هر دو کامپوزیت در حدود 1300°C رخ می‌دهد پس از آن جرم نمونه با رسیدن به یک مقدار نسبی در حدود 1300°C کاهش می‌یابد و در نهایت تا رسیدن به دمای نهایی افزایش می‌یابد. اگرچه هردو کامپوزیت مطابق با همان درجه حرارت شروع به افزایش وزن می‌کند (800°C) اما شواهد نشان می‌دهد که سیستم سه فازی نسبت به دوفازی حساس‌تر هستند. افزایش وزن در HS در 800°C به دلیل واکنش بین بور و هافنیوم هنگام تماس با CO_2 در دمای بالا تشکیل HfO_2 و B_2O_3 است. ولی فاز مایع تشکیل شده به دلیل داشتن نقطه ذوب پایین (450°C) در فشار و دمای بالا تمایل به فرار و تبخیر دارد به این ترتیب باعث کاهش وزن می‌گردد. علاوه بر این SiO_2 تشکیل شده از SiC و B_2O_3 ، ترکیب یک‌لایه شیشه‌ای بور سیلیکاتی می‌دهد که نتیجه آن کاهش تبخیر بور و مقاومت اکسیداسیون افزایش می‌یابد.



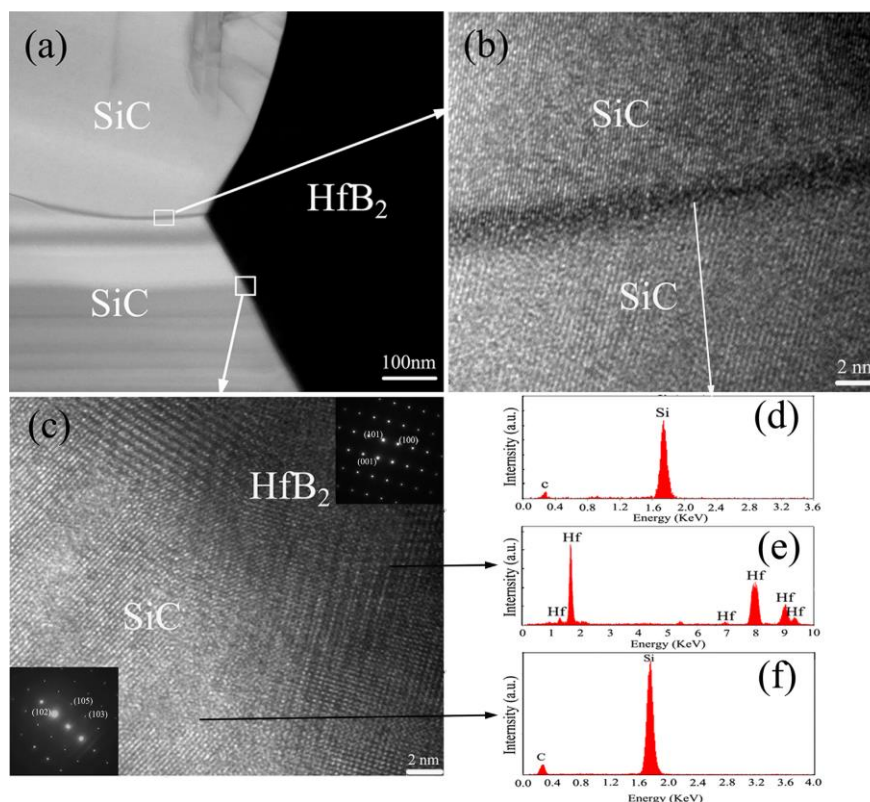
شکل ۲-۱۳- تغییر وزن هنگام اکسیداسیون HfB₂-SiC و HfB₂-HfC-SiC [۴۴]

هارلن^{۱۷} [۱۹] و همکاران در سال ۲۰۱۱ به بررسی رفتار تراکم HfB_2 با استفاده از فرآیند HP و اثر افزودنی‌ها پرداختند. مشخص شد که اضافه کردن کاربید بور باعث کاهش اندازه ذرات می‌شود، در ادامه در جهت بهبود تراکم کمک می‌کند، علاوه بر این کاربید تنگستن که در حین آسیاب به وجود می‌آید همچون کاربید بور باعث حذف ناخالصی در زیر دمای شروع تراکم می‌شود. با اضافه کردن B_4C به عنوان کمک سینتر دمای سینترینگ تا زیر $1700^\circ C$ کاهش می‌یابد و تا $1900^\circ C$ به تراکم کامل خواهد رسید. بهبود تراکم به دلیل از بین رفتن اکسیدهای هافنیوم و افزایش واکنش بین Hf و B ایجاد می‌شود. افزودن کربن منجر به تشکیل HfC شده که ناخالصی‌های WC به وجود آمده در طول آسیاب را برطرف می‌کند. با توجه شکل ۲-۱۴ دمای شروع تراکم را برای ترکیب‌های مختلف نشان می‌دهد و بیان‌کننده کاهش زمان و دمای لازم جهت تراکم با اضافه کردن کاربید بور و کربن در دمای $1900^\circ C$ است، بنابراین کربن با واکنش HfO_2 منجر به از بین رفتن و تشکیل WC، HfC شده که باعث بهبود تراکم پودر آسیاب شده در حین فرآیند سینترینگ می‌شود. حذف اکسیدهای هافنیوم منجر به افزایش نفوذ در نتیجه سرعت تراکم می‌شود.



شکل ۲-۱۴- منحنی درصد دانسیته با دمای مختلف [۱۹]

وانگ^{۱۸} [۴۵] و همکاران در سال ۲۰۱۴ فرآیند سینترینگ کامپوزیت HfB₂-SiC را مورد بررسی قرار دادند. منحنی انقباض در طی حرارت دادن نشان داد دمای شروع سینترینگ ۱۲۵۰°C هست. با توجه به شکل ۲-۱۵، داده‌های EDX که از بررسی کامپوزیت‌های HfB₂-SiC به دست آمده نشان داد، یک لایه آمورف بین‌دانه‌ای در مردانه SiC وجود دارد و همچنین تصاویر EDX وجود عناصر Si و C در مردانه‌ها را تأیید می‌کند در حالی که این مردانه‌ها عاری از هرگونه ناخالصی B₂O₃ و SiO₂ می‌باشد. نتایج و تحلیل خصوصیات مکانیکی مشخص کرد مدول یانگ کامپوزیت HfB₂-SiC ۴۳۲GPa هست. سختی کامپوزیت $20/4 \pm 1/5$ GPa بود که تقریباً مشابه گزارش‌های مطالعه شده بود. چقرمگی شکست کامپوزیت HfB₂-SiC $4/7$ MPa.m^{1/2} محاسبه شد، وجود تنش‌های باقی‌مانده می‌تواند به دلیل عدم تطابق ضریب انبساط حرارتی بین SiC و زمینه باشد.



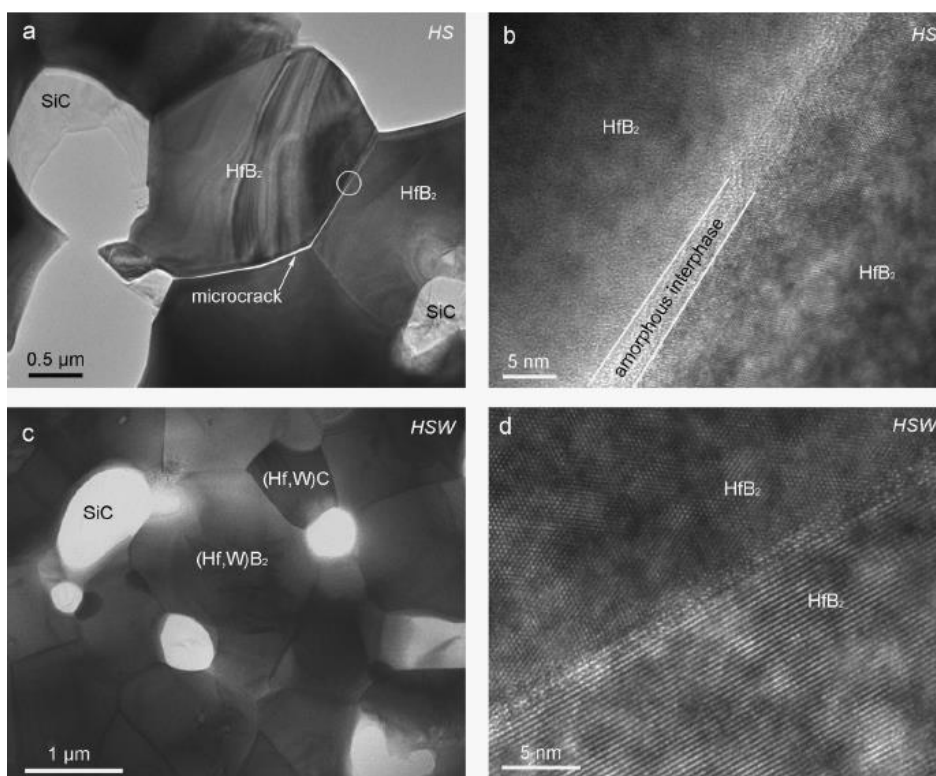
شکل ۲-۱۵- تصویر TEM با وضوح بالا از مرز HfB₂-SiC [۴۵]

جی ژان^{۱۹} [۴۶] و همکاران در سال ۲۰۱۵ پژوهش خود را بر روی تراکم و خصوصیات ساختاری و مکانیکی کامپوزیت HfB₂-SiC تقویت‌شده با WC آغاز کردند. تراکم کامپوزیت تقویت‌شده با WC سریع‌تر صورت گرفت. بررسی تصاویر TEM وجود لایه‌های اکسیدی نازک در مردانه‌های کامپوزیت HfB₂-SiC نشان می‌دهد شکل ۲-۱۶. در مقابل کامپوزیت HfB₂-SiC-WC

^{۱۷} Wang

^{۱۸} Ji-Xuan

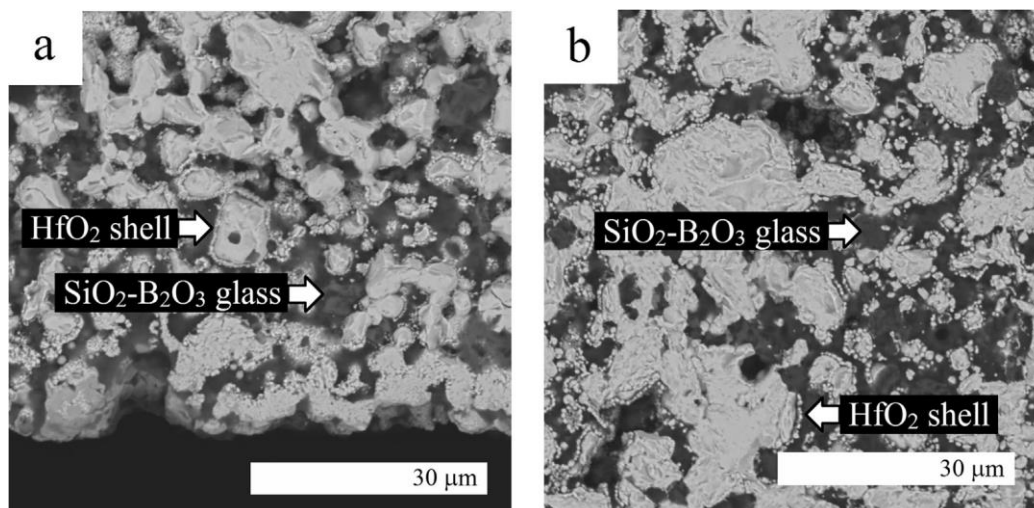
عاری از هرگونه ناخالصی است. از طرف دیگر وجود چندین تجمع SiC می‌تواند باعث ایجاد تنش‌های پسماند شود که برای خصوصیات مکانیکی مضر است. علاوه بر آن ترک‌های ریز در کامپوزیت HfB₂-SiC وجود دارد که به دلیل عدم تطابق انبساط حرارتی است سختی و یکرز HfB₂-SiC به SiC ۱۹/۵GPa و HfB₂-SiC-WC ۲۲/۰۳GPa گزارش شد که سختی بالای ترکیب حاوی WC به دلیل وجود فاز WB است. مقاومت در برابر شکست HfB₂-SiC ۳/۹۵ و HfB₂-SiC-WC ۵۴۴MPa گزارش شد. وجود آگلومرهایی از جنس SiC تنش‌ها را زیاد می‌کند که همین باعث کاهش استحکام در کامپوزیت‌ها می‌شود. مقاومت به خمشی سرامیک‌های تقویت‌شده با WC به مراتب بالاتر از دیگر کامپوزیت‌ها گزارش شد.



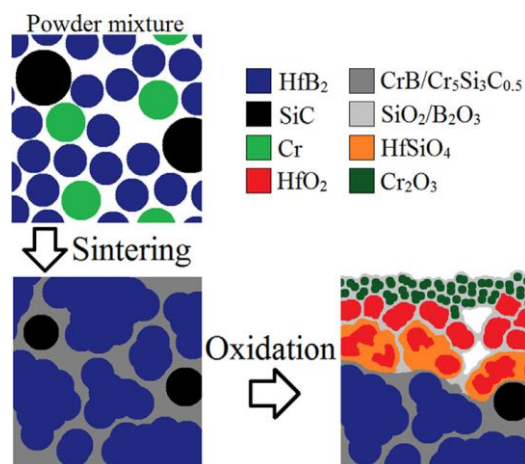
شکل ۲-۱۶- تصاویر TEM از ساختار HS و HSW

بانی‌خا^[۴۷] و همکاران در سال ۲۰۱۸ اثر افزودنی کروم بر اکسیداسیون کامپوزیت HfB₂-SiC در بازه زمانی مختلف مورد بررسی قرار دادند. آزمایش‌ها با توجه به نمونه‌های بدون کروم و نمونه‌های حاوی کروم تا ۱۵/۵ درصد وزنی در دماهای ۱۰۰۰°C و ۱۲۵۰°C و ۱۵۰۰°C قرار گرفت. مشخص شد وجود تخلخل‌های زیاد در سیستم بدون کروم باعث اکسید کامل سطوح کامپوزیت می‌شود. شکل ۲-۱۷ رفتار اکسیداسیون برای نمونه‌های حاوی کروم و بدون کروم متفاوت است،

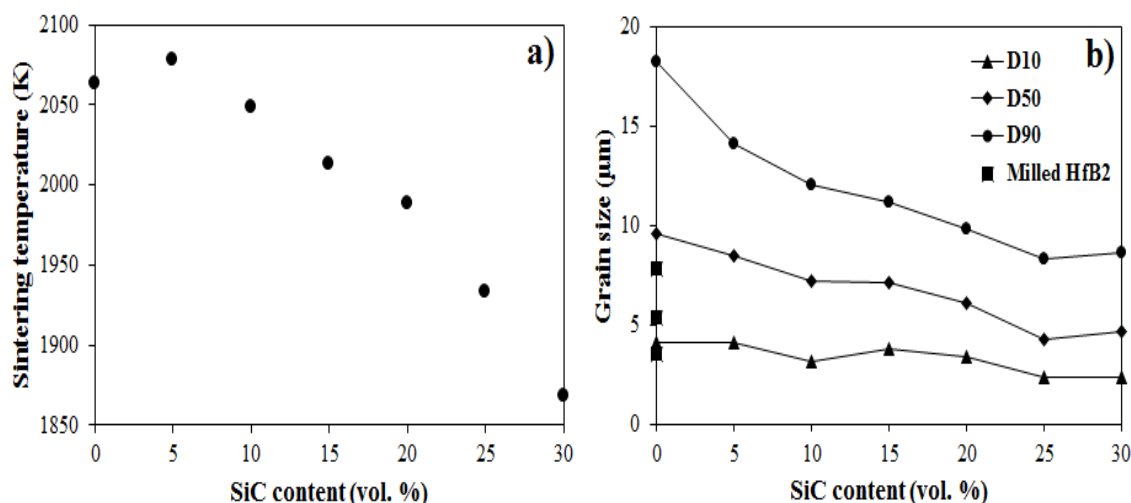
به طوری که نمونه‌های بدون کروم در دمای 1000°C تا 1500°C اکسید شدند. نمونه‌های حاوی کروم از سطوح اکسیدشده تشکیل می‌شوند اما مورفولوژی آن به دلیل عدم وجود تخلخل تغییری نمی‌کند که باعث عدم نفوذ اکسیژن به لایه‌های زیرین می‌شود. لایه‌های اکسید تشکیل شده بدون منافذ هستند، اکسید تشکیل شده دارای لایه‌های متفاوت هست که در لایه زیرین کروم به عنوان عنصر اصلی با Hf مخلوط شده است، زیر لایه بعدی مخلوط Hf, Si هست، لایه آخر که لایه سوم است مخلوط HfSiO_4 و SiO_2 شناخته شد. با افزایش کروم افزایش میزان جرم کاهش می‌یابد و از $210 \mu\text{g}/\text{mm}^2$ به $15 \mu\text{g}/\text{mm}^2$ در 1250°C رسید و در 1500°C به $90 \mu\text{g}/\text{mm}^2$ بود، در دمای 1000°C تا 1500°C فرایند اکسیداسیون رخ می‌دهد که وجود Hf و Si و Cr منجر به تشکیل HfO_2 و Cr_2O_3 و SiO_2 و B_2O_3 و افزایش جرم می‌شود. در محدوده دمایی 1000°C تا 1500°C نمونه حاوی کروم (۱۵/۵ درصد) یک لایه محافظ از جنس اکسید تشکیل می‌دهد که مورفولوژی آن پیچیده است. که ساختار مبتنی بر Hf (HfSiO_4 و Cr_2O_3 و HfO_2) تشکیل شده توسط شیشه سیلیکات (SiO_2 , B_2O_3) احاطه شده می‌شود شکل ۲-۱۸.



شکل ۲-۱۷ - SEM از مقطع نمونه‌های عاری از کروم در دمای ۱۲۵۰ (a) و ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد (b) [۴۷]



شکل ۲-۱۸- اکسیداسیون ترکیب حاوی کروم [۴۷]

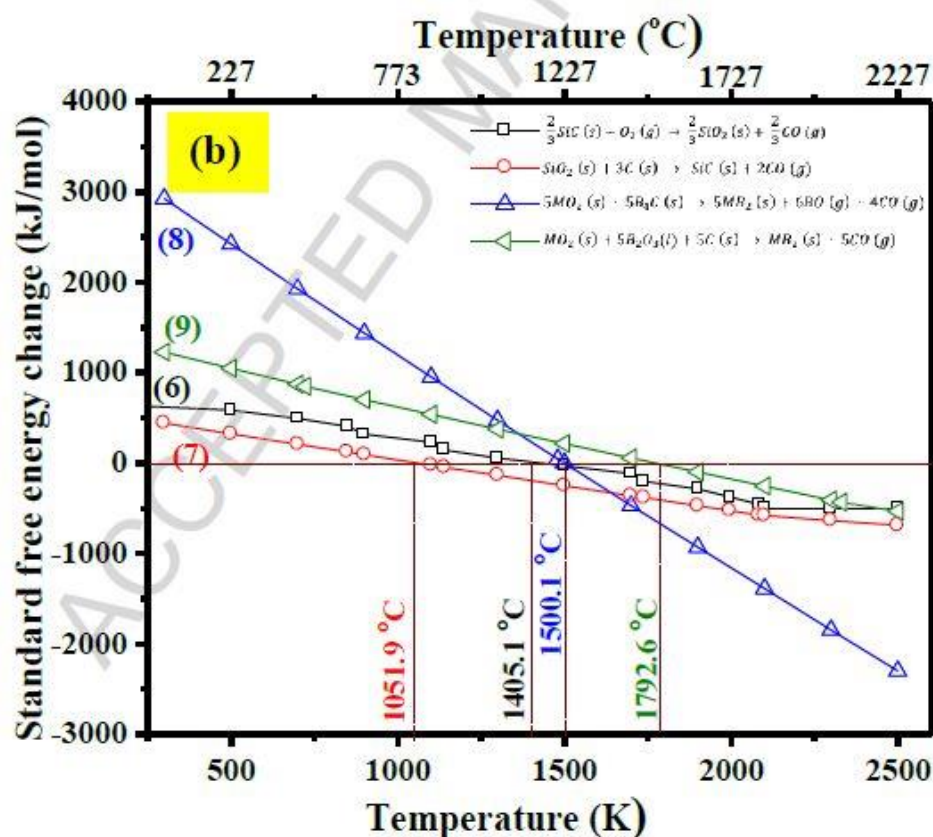


شکل ۲-۱۹- تأثیر اثر افزودنی SiC تا ۳۰ درصد وزنی [۴۸]

پیریو^{۲۱} [۴۸] و همکاران در سال ۲۰۱۸ به بررسی رفتار سینترینگ و اکسیداسیون کامپوزیت‌های HfB₂-SiC با مقدار ۰ تا ۳۰ درصد وزنی در دمای ۱۴۵۰ °C تا ۱۸۰۰ °C پرداختند. فرآیند سینترینگ با استفاده از روش SPS صورت گرفت که نتیجه آن کامپوزیت‌های کاملاً متراکم با درصد‌های مختلف افزودنی بود. همچنین کاهش دمای سینترینگ مشاهده شد. شکل ۲-۱۹ افزودنی کاربیدسیلیسیم باعث از بین رفتن ناخالصی‌ها و مانع رشد ذرات زمینه می‌شود علاوه بر این نتایج و تحلیل‌ها مقاومت به اکسیداسیون بالا در دمای ۱۴۵۰ °C را تأیید می‌کنند. در دمای ۱۸۰۰ °C کامپوزیت‌ها با درصد‌های مختلف وزنی SiC رفتار متفاوتی نشان دادند و کامپوزیت تقویت‌شده با ۲۰ درصد وزنی مقاوم در برابر اکسیداسیون شناسایی شد؛ که این محافظت به دلیل پوشش سیلیکاتی

سطح بود که از نفوذ اکسیژن جلوگیری می‌کند. نتایج نشان داد که این محافظت بعد از تبخیر شدن B_2O_3 و تشکیل HfO_2 و SiO_2 هست. نمونه تقویت‌شده با ۱۰ درصد وزنی بعد از ۱ دقیقه لایه ضخیم اکسیدی در دمای $1800^\circ C$ تشکیل شد. کامپوزیت تقویت‌شده با ۳۰ درصد وزنی کاربیدسیلیسیم در دمای $1450^\circ C$ مقاومت بهتری نسبت به کامپوزیت در دمای $1800^\circ C$ از خود نشان داد چراکه دمای بالا باعث ایجاد یک لایه اکسیدی ضخیم‌تر خواهد شد.

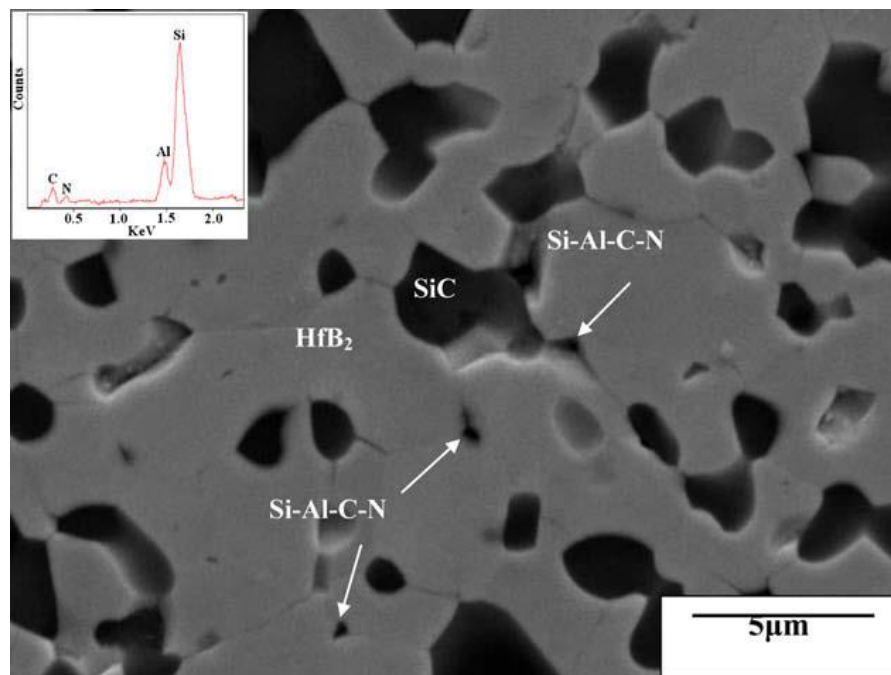
نيسار^{۲۲} [۴۹] و همکاران در سال ۲۰۱۹ به تأثیر افزودنی‌ها B_4C و نانولوله‌های کربنی به‌عنوان تقویت‌کننده بر ریزساختار و خواص مکانیکی کامپوزیت HfB_2-ZrB_2-SiC پرداختند. ثابت شد که با افزایش دما در ساختار باعث تغییر فاز و واکنش می‌شود، افزودنی‌ها باعث از بین رفتن اکسیدهای خالص سطح و به‌عنوان کمک سینتر و بهبود تراکم عمل می‌کند شکل ۲-۲۰.



شکل ۲-۲۰- تأثیر افزودنی بر دما [۴۹]

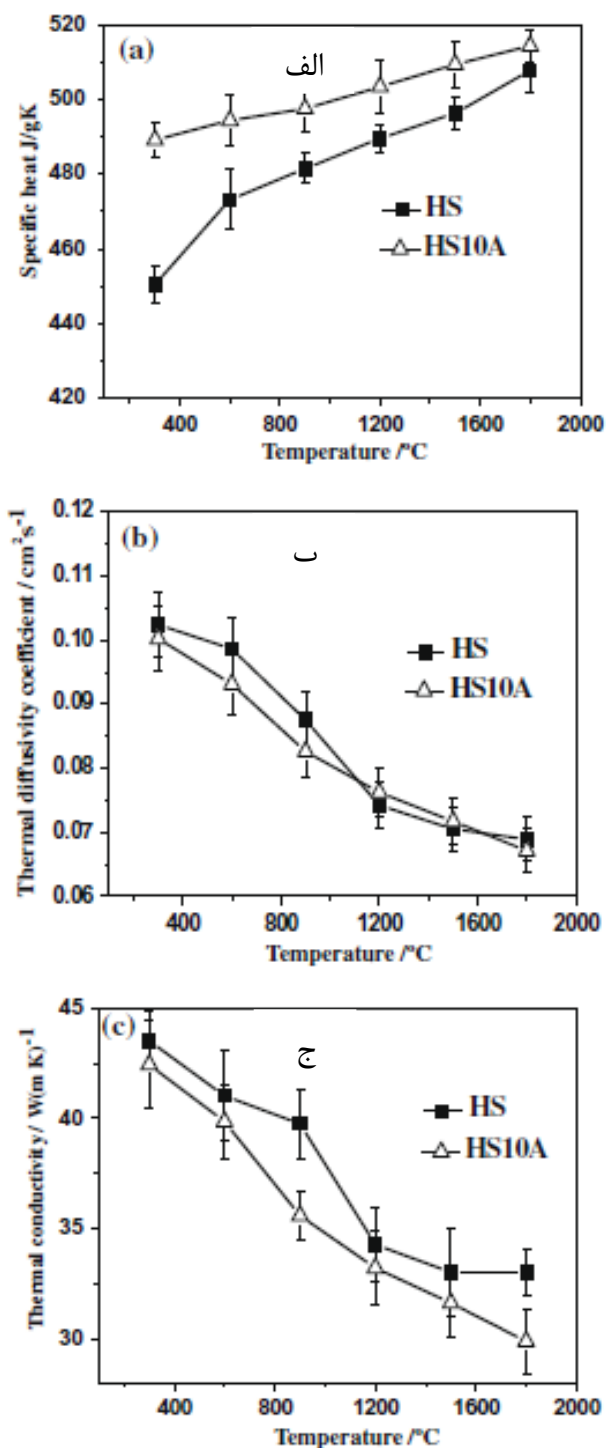
نتایج و تحلیل‌های خصوصیات مکانیکی مشخص کرد سختی نمونه $\text{HfB}_2\text{-}/.6\text{ZrB}_2$ و $\text{HfB}_2\text{-}/.6\text{B}_4\text{C}$ تقریباً $16/9\text{GPa}$ و $17/6\text{GPa}$ رسید که با اضافه کردن SiC سختی نمونه به ترتیب $20/6\text{GPa}$ و $22/6\text{GPa}$ افزایش می‌یابد. در نمونه $\text{HfB}_2\text{-ZrB}_2\text{-}20\%\text{SiC-}6\text{B}_4\text{C}$ سختی به $25/3\text{GPa}$ افزایش می‌یابد که می‌توان به تشکیل محلول جامد نسبت داد. علاوه بر این اثر افزودنی به‌عنوان تقویت‌کننده (CNT و SiC و B_4C) به‌عنوان ماده سخت‌کننده نشان داده که باعث افزایش سختی تا $27/2\text{GPa}$ می‌شود. استفاده SiC و B_4C به‌منظور تقویت چقرمگی کامپوزیت ZrB_2 و HfB_2 تلقی شد که افزایش بیشتر باعث مقاومت شکست می‌شود. عدم تطابق در ضریب انبساط حرارتی با زمینه و ذرات تقویت‌شده باعث ایجاد تنش باقی‌مانده در ماده می‌شود. افزایش تنش فشاری با افزایش فازها و پیچیدگی در کامپوزیت به دلیل تشکیل محلول جامد صورت می‌گیرد.

لینگ ونگ^{۲۳} [۵۰] و همکاران در سال ۲۰۱۰ به بررسی خواص فیزیکی و حرارتی کامپوزیت‌های دی‌بورید $\text{HfB}_2\text{-}20\%\text{SiC}$ و $\text{HfB}_2\text{-}10\%\text{AlN}$ و $\text{HfB}_2\text{-SiC-}10\%\text{AlN}$ پرداختند. ذرات هردو کامپوزیت به‌صورت یکنواخت در ساختار توزیع شدند. بررسی ریزساختار و عدم وجود تخلخل نشان‌دهنده چگالی بالای کامپوزیت‌ها بود. اضافه کردن افزودنی AlN به میزان ۱۰ درصد وزنی به کامپوزیت دی‌بورید هافنیوم ساختار ریزتری نسبت به $\text{HfB}_2\text{-}20\%\text{SiC}$ نشان می‌دهد. نتایج و تحلیل‌های تصاویر SEM از کامپوزیت $\text{HfB}_2\text{-SiC-}10\%\text{AlN}$ شکل ۲-۲۱ شناسایی فازهای Si-Al-C-N در مرز دانه‌ها تأیید می‌کند.



شکل ۲-۲۱- تصویر SEM از کامپوزیت تقویت شده با ۱۰ درصد وزنی ALN [۵۰]

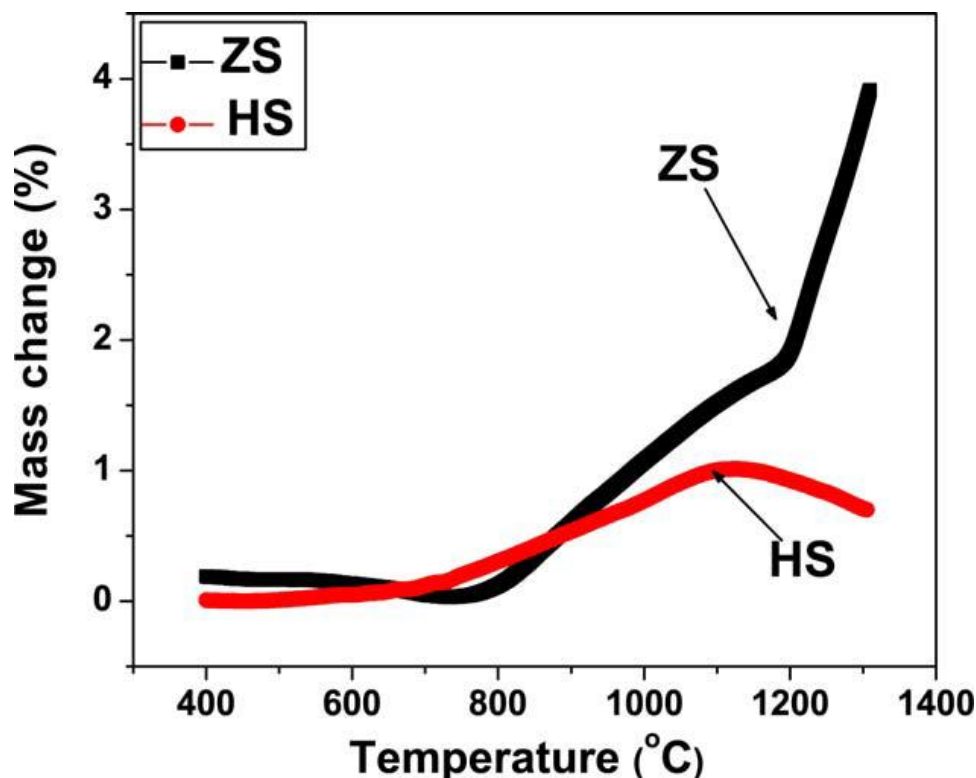
نتایج خصوصیات حرارتی مکانیکی مشخص کرد که مقاومت خمشی و مقاومت در برابر شکست کامپوزیت $\text{AlN}-10\text{-SiC}-\text{HfB}_2$ بسیار بالاتر از $\text{SiC}-20\%-\text{HfB}_2$ است که می توان به ریزدانه بودن و تراکم بالای کامپوزیت مرتبط دانست. همچنین وجود فازهای Si-Al-C-N مقاومت بهتری در برابر ترک های ریز نسبت کامپوزیت تقویت شده با SiC داشت. نتایج حاصل از منحنی انبساط حرارتی نشان داد که کامپوزیت تقویت شده با AlN خاصیت انبساط حرارتی کمتری نسبت به کامپوزیت تقویت شده با SiC دارد. خصوصیات حرارتی از جمله ضریب نفوذ حرارتی و هدایت حرارتی در دمای 1300°C تا 1800°C مورد آزمایش قرار گرفت که ظرفیت گرمایی کامپوزیت تقویت شده با AlN نسبت به SiC بیشتر گزارش شد. ضریب نفوذ حرارتی با افزایش دما کاهش می یابد و کامپوزیت تقویت شده با SiC مقادیر بالاتری را در دمای 1100°C تا 1600°C نشان داد. وجود AlN هدایت گرمایی را به دلیل وجود فازها در مرز دانه کاهش می دهد شکل ۲-۲۲.



شکل ۲-۲۲- الف) ظرفیت گرمایی (ب) ضریب نفوذ حرارتی (ج) هدایت حرارتی [۵۰]

ماناب^{۲۴} [۵۱] و همکاران در سال ۲۰۱۰ رفتار اکسیداسیون کامپوزیت‌های ZrB_2-SiC و HfB_2-SiC مورد بررسی و مقایسه قرار دادند. میزان افزودنی SiC ۲۰ درصد وزنی بود که با (ZS) و

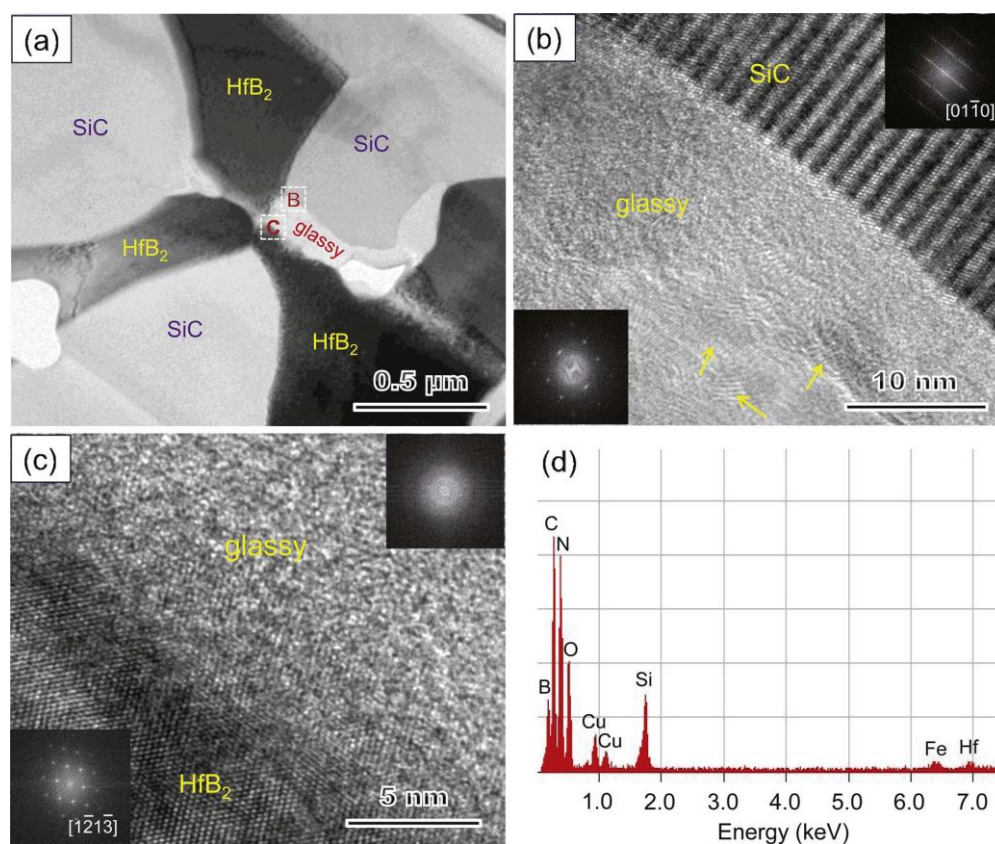
(HS) معرفی می‌شود. تحلیل‌ها و نتایج آزمایش اکسیداسیون نشان داد که تغییرات جرمی کامپوزیت ZS و HS به ترتیب در دماهای 740°C و 500°C شروع می‌شود. افزایش جرم سریع در کامپوزیت ZS در دمای 1200°C اتفاق می‌افتد به دلیل سرعت بالای تشکیل ZrO_2 و SiO_2 بعد از تبخیر شدن CO و B_2O_3 است از طرف دیگر تشکیل جرم در HS در دمای 1100°C شروع می‌شود، که می‌توان به کاهش میزان HfO_2 تشکیل‌شده در مقایسه با از دست دادن CO و B_2O_3 دانست. در اکسیداسیون هم‌دما کامپوزیت HS در برابر اکسیداسیون در دمای 1200°C تا 1300°C مقاومت بهتری از خود نشان داد و فازهای به‌دست‌آمده برای کامپوزیت ZS به ترتیب ZrO_2 و SiO_2 و برای کامپوزیت HS HfO_2 و B_2O_3 هست شکل ۲-۲۳. میزان اکسید تشکیل‌شده در طول آزمون اکسیداسیون در معرض هم‌دما برای HS بسیار کمتر و در نتیجه مقاومت بهتری در برابر شرایط اکسیداسیون از خود نشان داد چراکه لایه اکسید روی سطح ZS دارای خوردگی و ترک و افزایش جرم بیشتری بود. در نتیجه آسیب‌پذیرتر است.



شکل ۲-۲۳- تغییرات جرمی کامپوزیت ZS, HS [۵۱]

شاکلی^{۲۵} [۵۲] و همکاران در سال ۲۰۱۷ پژوهش خود را تحت عنوان بررسی استحکام شکست کامپوزیت $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ در دمای 1600°C شروع کردند. در این ترکیب از B_4C به‌عنوان

افزودنی در کامپوزیت $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ استفاده شد و فرآیند ساخت نمونه در دمای 2000°C مدت زمان ۴۵ دقیقه تحت فشار 20MPa انجام شد. در ابتدا نتایج و تحلیل‌های بررسی SEM نشان داد که ریزساختار به صورت یکنواخت و بدون نقص با دانه‌بندی منظم تشکیل شده است. در بزرگ‌نمایی بیشتر در مرز دانه‌ها وجود فاز آمورف تأیید شد و بررسی آنالیز EDS حضور ناخالصی‌هایی همچون Si, O, N, C, B, Fe, Cu, Hf در مناطق آمورف تأیید کرد که این ناخالصی‌ها می‌تواند ناشی از واکنش پودری و عوامل محیطی باشد. شکل ۲-۲۴ نتایج خصوصیات مکانیکی و رفتار استحکام خمشی در دمای اتاق و 1400°C ثابت می‌کند ولی در دمای 1600°C استحکام خمشی در محدود 650MPa تا 750MPa گزارش شد.



شکل ۲-۲۴- تصویر TEM و آنالیز EDS از حضور فاز آمورف و ناخالصی‌های مرزدانه‌ای [۵۲]

۲-۷- معرفی پژوهش انجام شده

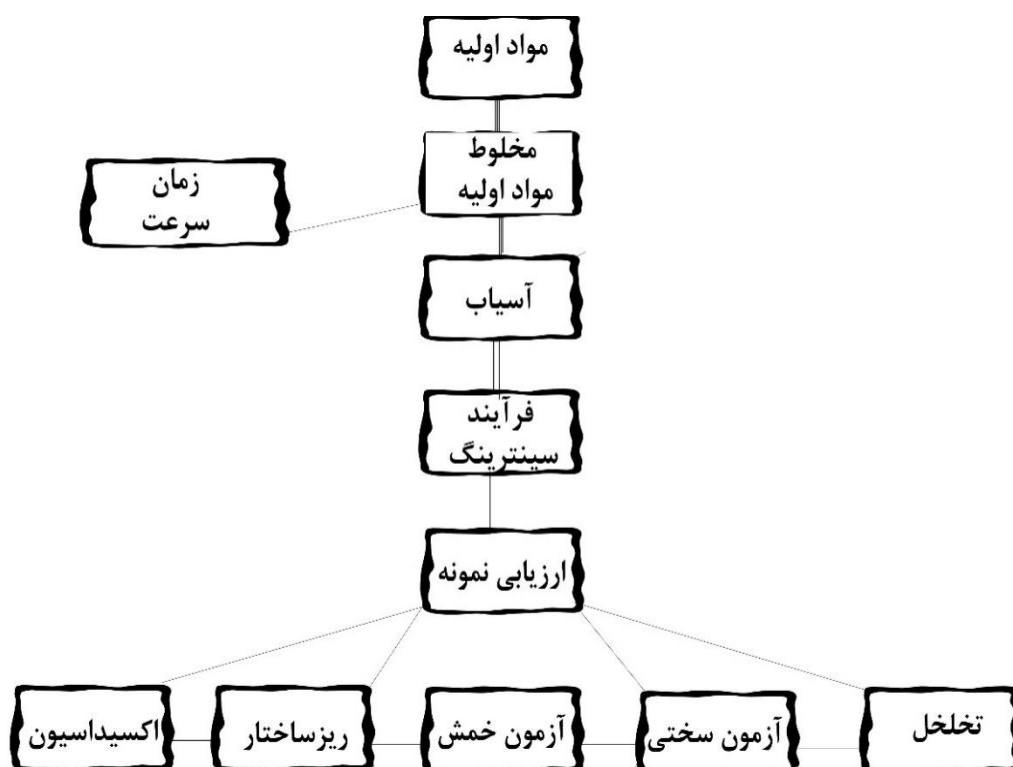
هدف از این پژوهش تهیه کامپوزیت دی‌بورید هافنیوم-کاربیدسیلیسیم و بررسی اثر اندازه دانه SiC و گرافیت بر رفتار سینترینگ، ریزساختار، خصوصیات مکانیکی و رفتار اکسیداسیون است.

فصل سوم

مواد و روش ها

فصل سوم - مواد و روش‌ها

هدف از این پژوهش تهیه کامپوزیت دی‌بورید هافنیوم - کاربیدسیلیسیم و بررسی اثر اندازه دانه SiC و گرافیت بر رفتار سینترینگ، ریزساختار، خصوصیات مکانیکی و رفتار اکسیداسیون است، بدین منظور پس از جمع‌آوری اطلاعات، تهیه مواد اولیه و شناسایی تجهیزات موردنیاز، کامپوزیت‌ها تهیه و خواص آن‌ها مورد بررسی و ارزیابی قرار گرفت. فلوچارت مراحل عملی و انجام تحقیق در شکل ۱-۳ نشان داده شده است.



شکل ۱-۳- فلوچارت مراحل عملی و تحقیقاتی

۱-۳- مواد اولیه

در این پژوهش از پودر دی‌بورید هافنیوم با اندازه دانه $5\mu m$ و خلوص بالای ۹۹ درصد محصول شرکت پیشرو سرامیک مهر استفاده شد. پودر کاربیدسیلیسیم در سه اندازه دانه $10\mu m <$ ، $300nm$ تا $500nm$ و کمتر از $45nm$ با خلوص بالای ۹۹ درصد محصول شرکت نانوگستر سپاهان و گرافیت در اندازه دانه نانو مورد استفاده قرار گرفت.

۳-۲- روش ساخت

۳-۲-۱- ترکیب نمونه‌ها

با توجه به مقالات مطالعه شده مقدار افزودنی کاربیدسیلیسیم در کامپوزیت‌های پایه دی‌بورید هافنیوم ۲۰ درصد وزنی در نظر گرفته شد. در کامپوزیت دوفازی جهت مقایسه اندازه دانه کاربیدسیلیسیم و ترکیب‌های سه‌تایی اثر افزودن گرافیت بر خواص کامپوزیت دی‌بورید هافنیوم و کاربیدسیلیسیم در نظر گرفته شد. در ترکیب‌های دوتایی پایه دی‌بورید هافنیوم مقدار کاربیدسیلیسیم ۲۰ درصد وزنی در نظر گرفته شده است. در کامپوزیت سه‌تایی HfB₂-SiC-G مقدار ۲/۵ و ۵ درصد وزنی گرافیت افزوده شد که میزان درصد وزنی عناصر در کامپوزیت‌های دوتایی و سه‌تایی در جدول ۳-۱ قابل مشاهده هست. ترکیب و نام هر یک از کامپوزیت‌ها در جدول ۳-۱ آورده شده است.

جدول ۳-۱- ترکیب کامپوزیت‌های پایه دی‌بورید هافنیوم

نمونه	درصد وزنی دی‌بورید هافنیوم (HfB ₂)	درصد وزنی کاربیدسیلیسیم (SiC)	درصد وزنی گرافیت (G)	کد
HfB ₂ -SiC _μ	۸۰	۲۰	-	mic
HfB ₂ -SiC _{sub}	۸۰	۲۰	-	sub
HfB ₂ -SiC _{nano}	۸۰	۲۰	-	nano
HfB ₂ -SiC-G	۸۰	۲۰	۲/۵	G2.5
HfB ₂ -SiC-G	۸۰	۲۰	۵	G5

۳-۲-۲- آسیاب کاری پودرها

با مطالعاتی که در بخش تجربی مقالات محققان در زمینه‌های کامپوزیت‌های پایه دی‌بورید صورت گرفت آسیاب کاری با استفاده از آسیاب گلوله‌ای با محفظه و گلوله از جنس کاربید تنگستن با نسبت ۱:۱۰ (هر یک گرم پودر ۱۰ گرم گلوله) در محیط اتانول به مقدار ۵ml و سرعت ۱۷۵rpm به مدت سه ساعت انجام شد. بعد از آسیاب کاری انجام فرآیند خشک کردن پودرها در دمای ۶۰°C صورت گرفت. به منظور جلوگیری از آگلومره شدن نمونه‌های حاوی ذرات نانو کاربیدسیلیسیم از همزن التراسونیک در محیط رقیق اتانول به مقدار ۲۰۰ml برای ۲۰ درصد وزنی نانو پودر با توان ۱۰۰W به مدت یک ساعت مورد استفاده قرار گرفت و سپس بر روی همزن مغناطیسی با دمای ۶۰°C با دی‌بورید هافنیوم آسیاب شده از قبل در آسیاب گلوله‌ای مخلوط و خشک شد.

۳-۲-۳- تهیه نمونه‌های کامپوزیتی

به‌منظور عملیات سینترینگ و ساخت نمونه بالک، از دستگاه سینترینگ پلاسمای جرقه‌ای ساخت شرکت فناوری آیکن در دمای 1900°C تحت فشار 40MPa به مدت زمان ۱۵ دقیقه در قالب گرافیتی با قطر 25mm استفاده شد. شکل ۲-۳ بعد از سرد شدن کامل نمونه‌ها از قالب خارج شده و به‌منظور از بین بردن لایه‌های گرافیتی از ورقه‌های سنباده با شماره‌های ۶۰، ۸۰، ۱۰۰ انجام شد. سپس جهت دستیابی به سطح صاف و صیقلی از سنباده‌های نرم تا ۲۰۰۰ استفاده شد.



شکل ۳-۲- قالب گرافیتی و نمونه به‌دست آمده

۳-۲-۴- اندازه‌گیری دانسیته

سنجش دانسیته نمونه‌ها و مقایسه نتایج اندازه‌گیری با دانسیته تئوری به روش ارشمیدس انجام شد قبل از انجام آزمون نمونه‌ها به مدت ۵ ساعت در آب جوشانده و سپس به مدت ۲۴ ساعت در آب نگهداری شدند. چگالی نمونه‌ها با دستگاه مدل Precisa Gravimetrics AG – Switzerland ساخت کشور سوئیس در دمای محیط در دانشکده صنعتی شاهرود انجام شد. به‌منظور مقایسه دانسیته اندازه‌گیری شده و دانسیته تئوری، وزن خشک، وزن در حالت غوطه‌وری و وزن اشباع نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. دانسیته ظاهری و دانسیته نسبی با استفاده از فرمول زیر محاسبه شد.

$$D_a = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \times p$$

✓ D_a : دانسیته ظاهری

✓ m_1 : وزن خشک

✓ m_2 : وزن غوطه‌وری

✓ m_3 : وزن اشباع

$$D_r = \frac{D_a}{D}$$

✓ D : دانسیته محاسبه‌شده از قانون مخلوطها (دانسیته تئوری)

✓ D_a : دانسیته ظاهری.

درصد تخلخل ظاهری نیز با فرمول زیر محاسبه شد.

$$\text{درصد تخلخل باز} = \frac{\text{وزن خشک} - \text{وزن اشباع}}{\text{وزن غوطه‌وری} - \text{وزن اشباع}}$$

۳-۲-۵- وایرکات

به منظور انجام آزمون‌های مکانیکی از جمله سختی و آزمون خمشی و آزمون‌های اکسیداسیون و همین‌طور بررسی شناسایی فازی و مطالعه ریزساختار، نمونه‌ها با دستگاه وایرکات به تکه‌های مختلف برش داده شد. برش نمونه‌ها توسط شرکت صنعت کاران واقع در استان البرز انجام شد.

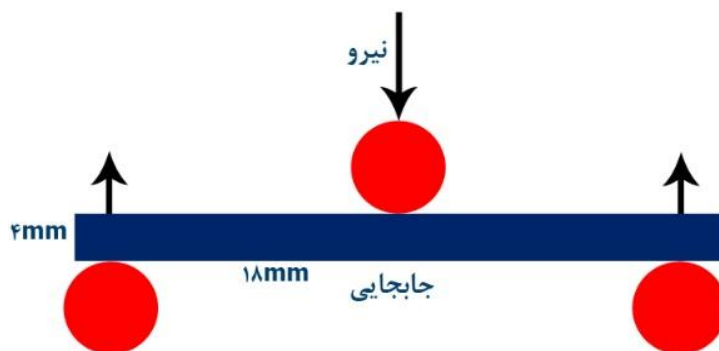
۳-۲-۶- آزمون سختی سنجی

آزمون سختی هر یک از نمونه‌ها در قالب مانع قرار گرفته و سپس جهت صیقلی کردن سطح از سنباده‌های ۸۰۰ تا ۲۰۰۰ استفاده شد. آزمون سختی توسط دستگاه میکروسختی‌سنجی ویکرز ساخت کشور آلمان در دانشگاه صنعتی شاهرود انجام شد.

۳-۲-۷- آزمون استحکام خمشی

آزمون خمش (انحنا) یکی از ساده‌ترین و رایج‌ترین روش جهت آنالیز خواص مکانیکی مواد ترد است که در آن مقاومت نمونه در برابر خم‌شدگی مورد آزمایش قرار می‌گیرد که معمولاً به دو صورت سه‌نقطه و چهار نقطه انجام می‌شود. در این پژوهش از دستگاه آزمون خمش سه‌نقطه مدل STM-20 واقع در پژوهشگاه مواد انرژی استفاده شد، ابعاد نمونه وایرکات شده با $4 \times 18 \text{ mm}$ (عرض \times طول)

فک قرار گرفته سپس سنبه با سرعت ۵mm بر دقیقه روی نمونه اعمال شد. لازم به ذکر است که آزمون خمش برای پنج نمونه در شرایط یکسان انجام شد.



شکل ۳-۳-۳-شما تیک آزمون خمش

۳-۲-۸- چقرمگی

چقرمگی کامپوزیت‌های سینتر شده به کمک محاسبه طول ترک ایجاد شده به وسیله فرورونده ویکرز اندازه‌گیری شد. با اعمال نیرو در بازه ۴ تا ۲۲ کیلوگرم ترک‌هایی در گوشه اثر فرورونده به وجود می‌آید. مقاومت به شکست با توجه به رابطه زیر: [۱۷]

$$k_{IC} = 0/0719 \left(\frac{P}{C^{3/2}} \right)$$

در این رابطه P میزان بار تا ایجاد ترک بر حسب نیوتن، C طول ترک ایجاد شده ناشی از بار است.

۳-۲-۹- شناسایی فازی

به منظور تشخیص فازهای تشکیل دهنده ترکیب پودری آسیاب شده و پس از فرآیند SPS، از دستگاه پراش پرتو ایکس (XRD) مدل PW1730 شرکت بیم گستر تابان استفاده شد.

۳-۲-۱۰- میکروسکوپ الکترونی روبشی

بعد از ساخت نمونه‌ها به منظور بررسی ریزساختار از آنالیز SEM استفاده شد. بررسی ریزساختار با بزرگ‌نمایی مختلف به وسیله دستگاه SEM مدل FEI ESEM QUANTA 200 ساخت کشور آمریکا شرکت رستاک استفاده شد.

۳-۲-۱۱- آزمون اکسیداسیون

به منظور بررسی مقاومت به اکسیداسیون، آزمون در مدت‌زمان‌های ۳۲ ساعت در دمای 1400°C در محیط هوا انجام شد. آزمون اکسیداسیون با استفاده از کوره اکسیداسیون سیکلی ساخت کشور ایران واقع در دانشگاه صنعتی شاهرود انجام شد.

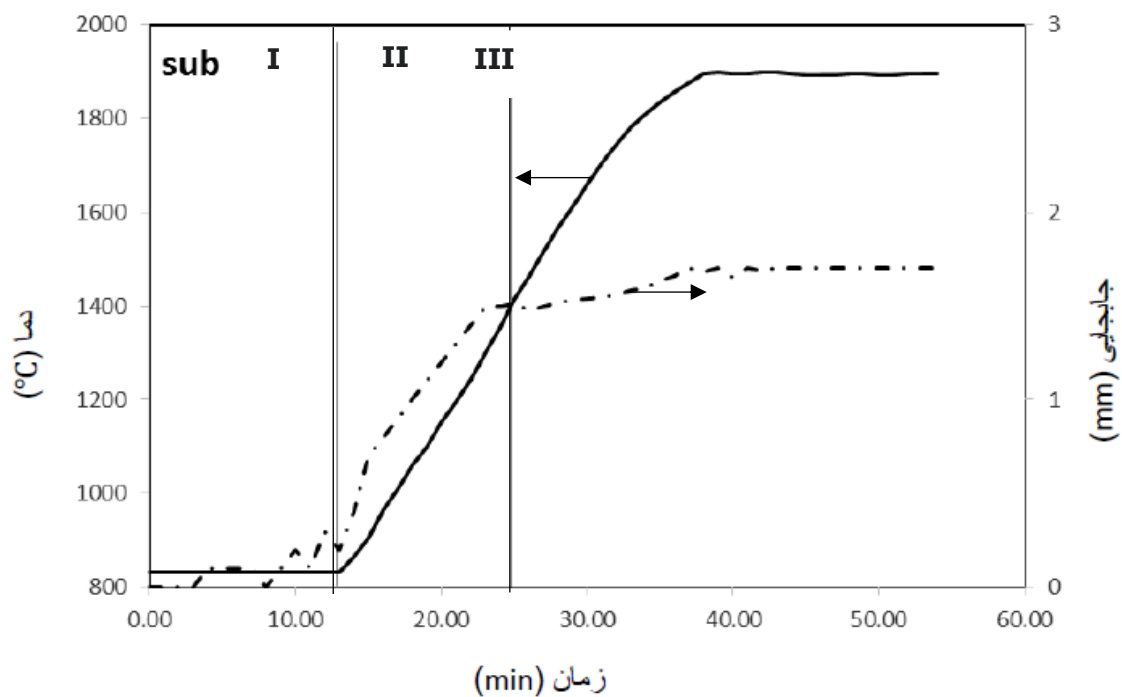
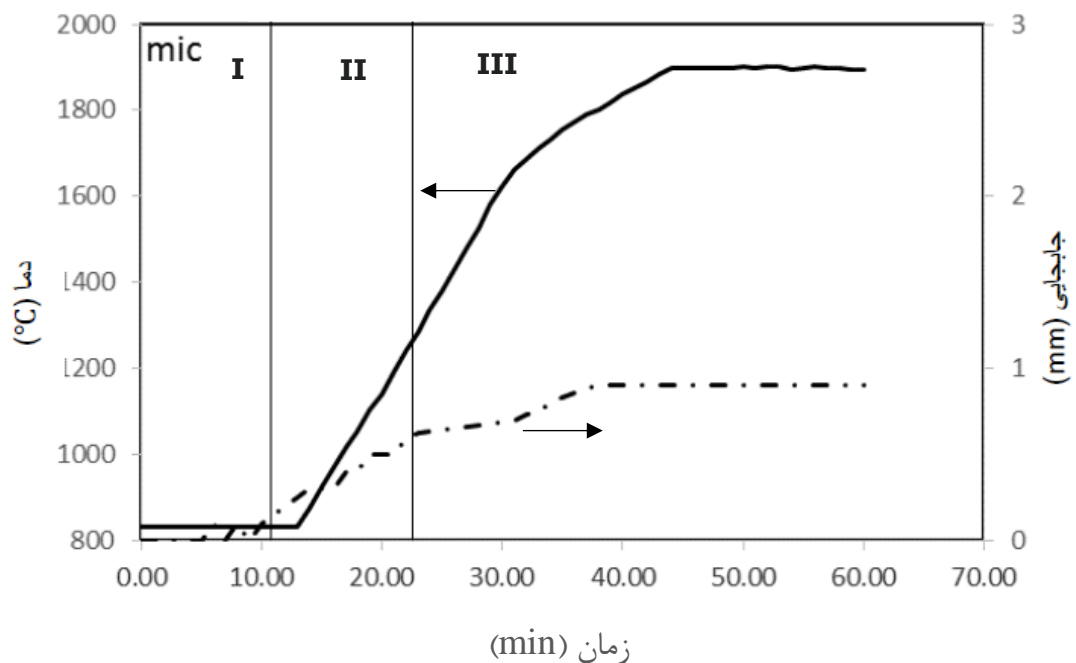
فصل ہمارم

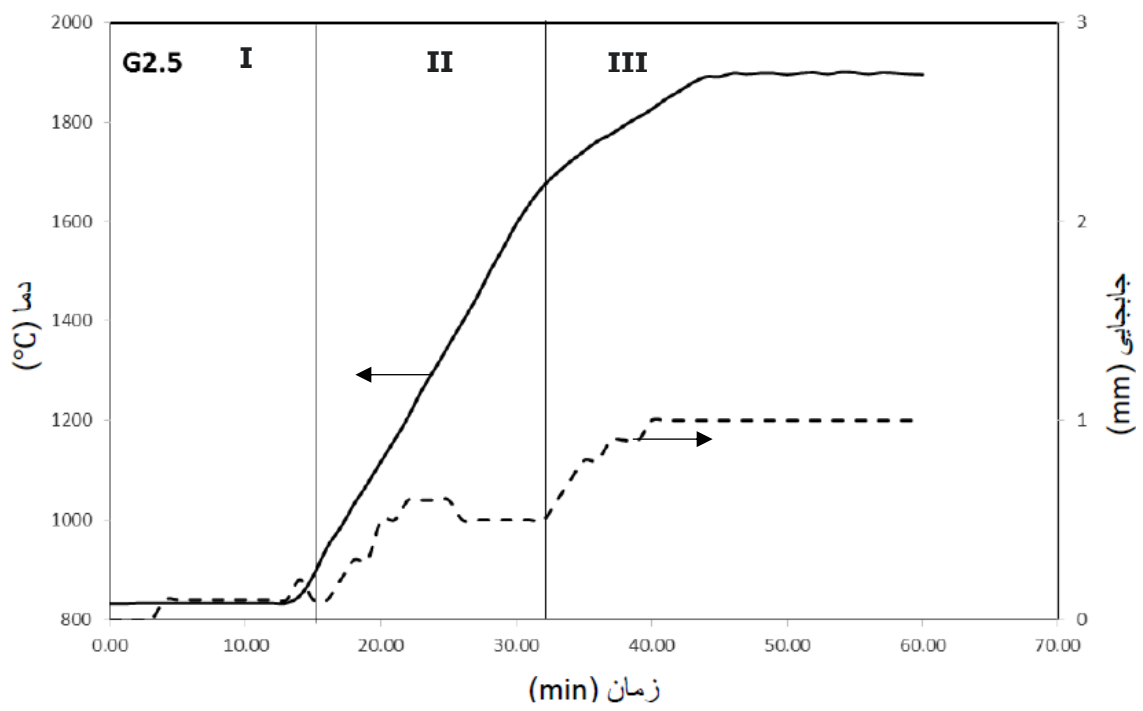
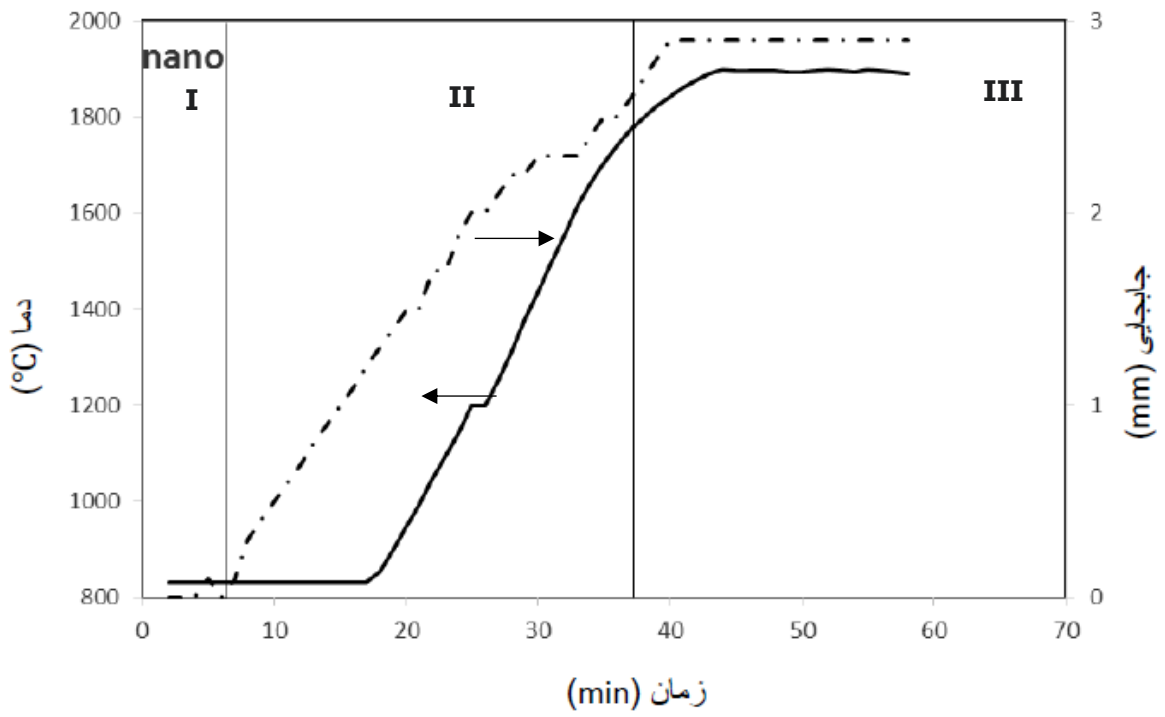
نتیجہ و بحث

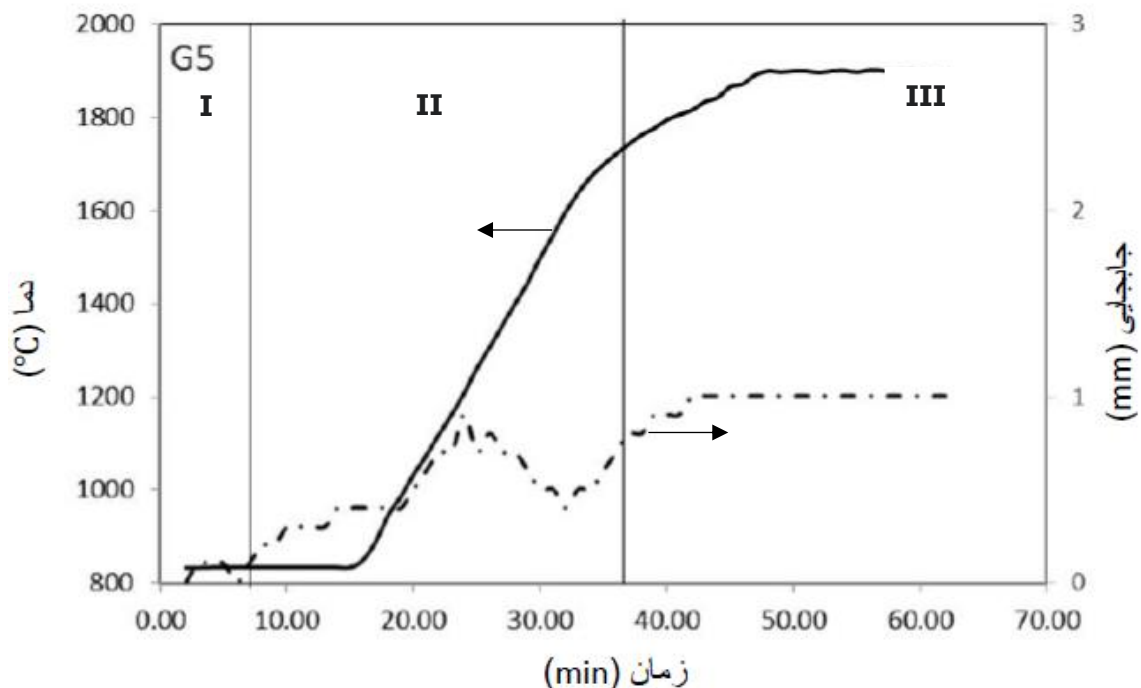
فصل چهارم - بحث

۴-۱- تراکم پذیری کامپوزیت‌ها

به منظور بررسی چگالش کامپوزیت‌ها بعد از فرآیند SPS و میزان انقباض آن‌ها منحنی‌های جابه‌جایی - دما - زمان کامپوزیت‌ها ساخته شده مورد مطالعه قرار گرفت، منحنی جابه‌جایی - دما - زمان کامپوزیت HfB_2-SiC با ۲۰ درصد وزنی کاربیدسیلیسیم در ابعاد (میکرون، زیرمیکرون و نانو) و افزودنی گرافیت به مقدار ۲/۵ و ۵ درصد وزنی در شکل ۴-۱ آورده شده است.







شکل ۴-۱- منحنی انقباض کامپوزیت‌های سینتر شده با روش SPS

همان‌طور که قابل مشاهده است دما به صورت پیوسته افزایش یافته و بعد از رسیدن به دمای مورد نظر ثابت باقی می‌ماند. با توجه به منحنی‌های دما - زمان با افزایش دما در نمونه‌های mic، sub و nano به ترتیب تا دمای 1600°C ، 1740°C و 1740°C در مدت زمان ۳۱ و ۳۲ و ۳۶ دقیقه دما با شیب تند افزایش یافته و سپس تا دمای 1900°C با شیب ملایم‌تری افزایش می‌یابد. در نمونه‌های G2.5 و G5 افزایش دما با شیب تندی به ترتیب تا دمای 1617°C و 1637°C در مدت زمان ۳۱ و ۳۳ دقیقه مشاهده می‌شود و سپس با شیب ملایم‌تری به دمای 1900°C می‌رسد، در نهایت در نمونه‌های mic، sub و nano به مقدار $0/9$ ، $1/7$ و $2/9$ میلی‌متر و در نمونه‌های حاوی گرافیت ۱ میلی‌متر انقباض مشاهده می‌شود.

در منحنی جابه‌جایی بر حسب زمان در نمونه‌های کامپوزیتی سینتر شده سه منطقه قابل مشاهده است. در منطقه اول نوسان و جابه‌جایی اتفاق افتاده ناشی از آرایش و نظم گرفتن ذرات به دلیل فشار اولیه اعمالی و افزایش دما هست. در اثر افزایش فشار و دما، تماس سطح ذرات بیشتر شده و در نهایت جرقه‌های بیشتری ایجاد می‌شود که منجر به افزایش راندمان حرارتی می‌شود. به طوری که هم‌زمان باعث شروع تغییراتی در منحنی دما - زمان می‌شود. چنانچه راندمان حرارتی بهبود پیدا کند دمای موضعی در سطح تماس ذرات به سرعت افزایش یافته به طوری که سبب تغییر شدید در منحنی دما - زمان می‌شود. این پدیده توسط محققان دیگر گزارش شده است [۲۴، ۵۳، ۵۴]. در منطقه دوم تغییر

شدیدی در منحنی جابه‌جایی ایجاد می‌شود این تغییرات شدید ناشی از افزایش فشار اعمالی به ذرات پودر تا فشار نهایی به مقدار 40 MPa است. تغییر شکل بالک ناشی از دمای بالا، رشد گردنه بین ذرات، تماس کامل ذرات و انقباض محسوس در این منطقه اتفاق می‌افتد به طوری که در منطقه دوم یک سرعت انقباض زیاد در نمونه‌ها مشاهده می‌شود. همان‌طور که در شکل ۴-۱ مشاهده می‌شود در نمونه‌های G2.5 و G5 در منطقه دوم منحنی جابه‌جایی ابتدا روند کاهشی و سپس روند افزایشی دارد، کاهش اولیه بیانگر انبساط صورت گرفته است که ناشی از گازهای ایجاد شده در اثر تبخیر ناخالصی‌ها و آلودگی‌های سطحی به دلیل حضور افزودنی گرافیت است. در منطقه سوم منحنی جابه‌جایی افزایش در شیب منحنی بسیار آهسته است که این مسئله بیانگر فرآیند سینترینگ نمونه‌ها کامل شده است. همچنین در شکل ۴-۱ مشاهده می‌شود که در کامپوزیت‌های سینتر شده در ناحیه هم‌دمای منحنی جابه‌جایی زمان تقریباً صاف می‌شود که این امر بیانگر انقباض تقریباً کامل این کامپوزیت‌ها است. [۵۵،۵۶].

سینتیک متراکم شدن پودرهای HfB_2 و SiC بسیار کمتر از مخلوط پودری آن‌ها است. یک فرآیند مرسوم برای متراکم شدن ذرات پودری دی‌بورید حین فرآیند SPS، واکنش سطحی ذرات پودری است. در فرآوری یک پودر دی‌بورید نظیر HfB_2 و همچنین نگهداری آن در محیط سطح ذرات پودر به وسیله اکسیژن آلوده می‌شود. آلودگی‌های اکسیدی انتقال فاز بخار و در نتیجه درشت شدن ذرات را در دمایی پایین‌تر، قبل از دمایی که روش‌های انتقال فاز مایع نظیر نفوذ ابتدا مردانه یا نفوذ مردانه اتفاق رخ دهد، تسریع می‌کند. درشت شدن ذرات نیروی محرکه برای متراکم شدن در دمای بالاتر را کاهش می‌دهد، همانند دیگر پودرهای دی‌بوریدی، ذرات پودری دی‌بورید به وسیله یک لایه فیلم اکسیدی پوشانده شده به طوری که از تماس مستقیم ذرات جلوگیری می‌کند. تحقیقات پژوهشگران نشان می‌دهد که استفاده از SiC نقش مهمی در افزایش تراکم‌پذیری HfB_2 در حین فرآیند SPS بازی می‌کند. به نظر می‌رسد از طریق واکنش ناخالصی‌های اکسیژنی با SiC و تماس سطح ذرات پودر HfB_2 افزایش می‌یابد. همانند پودرهای TiB_2 و ZrB_2 ، عمده‌ترین آلودگی‌های اکسیژنی موجود در سطح ذرات دی‌بورید هافنیوم HfO_2 و B_2O_3 هستند که بعد از اضافه کردن SiC و ایجاد واکنش با ناخالصی‌ها، لایه اکسیدی روی سطح HfB_2 را که مانع از تماس مستقیم ذرات پودر شده را از بین می‌برد. نتیجه این واکنش شیمیایی محصولات گازی نظیر SiO ، CO و B_xO_y می‌باشد که قبل از تولید محصولات گازی باعث تشکیل فاز مایع و در نهایت باعث افزایش تراکم‌پذیری پودر HfB_2 می‌شود [۲].

همچنین ذرات SiC با ممانعت از مهاجرت مرزدانه سبب کاهش رشد دانه در طول مراحل بعدی سینترینگ می‌شود [۲،۵۷].

از مقایسه نمونه‌های کامپوزیتی حاوی کاربیدسیلیسیم با اندازه مختلف می‌توان به این نتیجه رسید که با کاهش اندازه ذرات تراکم یا به عبارتی سینتر پذیری بهبود پیدا کرده است. علاوه بر افزایش نیروی محرکه سینترینگ به دلیل کاهش اندازه و حضور آلودگی‌ها اکسیدی بیشتر در سطح نانو ذرات کاربیدسیلیسیم می‌تواند منجر به تراکم‌پذیری بهتر این کامپوزیت شود. بدین ترتیب تشکیل فاز مایع در اثر حضور آلودگی سطحی ذرات در حین سینترینگ بیشتر شده و در نتیجه لغزش بین ذرات افزایش و به تراکم‌پذیری بیشتر کمک می‌کند [۵۸].

از مقایسه منحنی جابه‌جایی برحسب زمان شکل ۴-۱، نمونه G2/5، G5 و mic مشاهده می‌شود با افزودن ۲/۵ درصد گرافیت سرعت سینتر پذیری بهبود یافت که این مسئله به دلیل وجود افزودنی گرافیت که به شکل پوسته یا لایه ورقه‌ای هست که خاصیت روان کاری و باعث لغزش ذرات می‌شود و در نتیجه منجر به تراکم بهتر در کامپوزیت‌ها خواهد شد [۵۹]. با افزایش مقدار گرافیت تا ۵ درصد سرعت انقباض کاهش پیدا کرده است، به نظر می‌رسد افزایش مقدار افزودنی گرافیت تا ۵ درصد در کامپوزیت HfB₂-SiC و واکنش بیشتر بین آلودگی‌های اکسیدی سطحی و حذف آن‌ها مقدار فاز مایع کاهش یافته و در نتیجه سرعت تراکم کم می‌شود.

۴-۲- دانسیته و تخلخل باز

اندازه‌گیری دانسیته و درصد تخلخل باز به روش ارشمیدس محاسبه شد و نتایج کامپوزیت‌های دی‌بورید هافنیوم تقویت‌شده با افزودنی ۲۰ درصد وزنی کاربیدسیلیسیم در ابعاد (میکرون، زیرمیکرون و نانو) و گرافیت در جدول ۴-۱ و جدول ۴-۲ گزارش شده است.

جدول ۴-۱- مقادیر دانسیته و تخلخل اندازه‌گیری شده در کامپوزیت‌های HfB₂-SiC

	دانسیته تئوری (gr/cm ³)	دانسیته ظاهری (gr/cm ³)	دانسیته نسبی (%)	تخلخل کل (%)	تخلخل باز (%)	تخلخل بسته (%)
mic	۸/۷۵	۸/۶۲	۹۸/۵	۱/۵	۰/۹۸	۰/۵۲
sub	۸/۷۵	۸/۶۷	۹۹/۰۵	۰/۹۵	۰/۶۵	۰/۳
nano	۸/۷۵	۸/۷۴	۹۹/۸۴	۰/۱۶	۰/۱۳	۰/۰۶

بر اساس نتایج به‌دست‌آمده با کاهش اندازه ذرات SiC دانسیته کامپوزیت HfB₂-SiC افزایش و تخلخل کاهش می‌یابد. بر روی سطوح ذرات پودر HfB₂ و SiC معمولاً یک فیلم SiO₂ و B₂O₃ وجود

دارد. علاوه بر این حضور فیلم B_2O_3 بر روی سطح ذرات به دلیل تبخیر سریع B_2O_3 قبل از تشکیل فاز مایع و عدم حذف کامل ناخالصی‌ها منجر به تخلخل و مانع از تراکم‌پذیری در سیستم سرامیکی غیر اکسیدی نظیر ZrB_2 می‌شود [۶۰]. به‌منظور بهبود تراکم‌پذیری در سیستم‌های دی‌بورید لازم است تا سرعت دیفوزیون افزایش و مقدار اکسیژن سطح ذرات پودر اولیه کاهش یافته و در نهایت از تبخیر B_2O_3 جلوگیری کرد. بهبود تراکم‌پذیری در حضور SiC به دلیل تشکیل فیلم SiO_2 شیشه‌ای در بین دانه است [۲۸]. این فیلم از تبخیر B_2O_3 حین سینترینگ جلوگیری می‌شود. و منجر به تشکیل یک‌فاز مایع در مرزدانه می‌کند و در نتیجه تراکم‌پذیری به‌وسیله روش سینترینگ فاز مایع بهبود می‌یابد. بدین ترتیب با کاهش اندازه ذرات SiC و افزایش مقدار فاز مایع لغزش ذرات روی یکدیگر و آرایش مجدد آن‌ها تسریع شده و در نتیجه آن تراکم‌پذیری بهبود می‌یابد. همچنین با توجه به نتایج به‌دست آمده مشاهده می‌شود با کاهش اندازه ذرات SiC مقدار تخلخل بسته در کامپوزیت‌ها نیز کاهش یافته است. تخلخل‌های بسته باقیمانده می‌تواند به دلیل اکسیدهای باقی‌مانده نظیر B_2O_3 و HfO_2 بر روی سطوح ذرات باشد [۶۱]. با کاهش اندازه ذرات SiC و افزایش مقدار SiO_2 در نتیجه تشکیل فاز مایع بیشتر مقدار ناخالصی‌های اکسید باقیمانده بر روی سطوح ذرات پودری کاهش یافته و در نهایت منجر به کاهش مقدار تخلخل بسته در کامپوزیت‌ها بعد از سینترینگ شده است.

دانشیته و درصد تخلخل کامپوزیت‌های HfB_2-SiC حاوی مقادیر مختلف گرافیت در جدول ۴-۲ آورده شده است.

جدول ۴-۲- مقادیر دانشیته و تخلخل اندازه‌گیری شده در کامپوزیت‌های HfB_2-SiC حاوی گرافیت

	دانشیته نسبی (gr/cm^3)	دانشیته ظاهری (gr/cm^3)	دانشیته نسبی (%)	تخلخل کل (%)	تخلخل باز (%)	تخلخل بسته (%)
mic	۸/۷۵	۸/۶۲	۹۸/۵	۱/۵	۰/۹۸	۰/۵۲
G2/5	۸/۰۷	۸/۰۲	۹۹/۳۹	۰/۶	۰/۲۸	۰/۳۲
G5	۷/۰۸	۶/۸۷	۹۷/۱	۲/۹	۰/۹۶	۱/۹۴

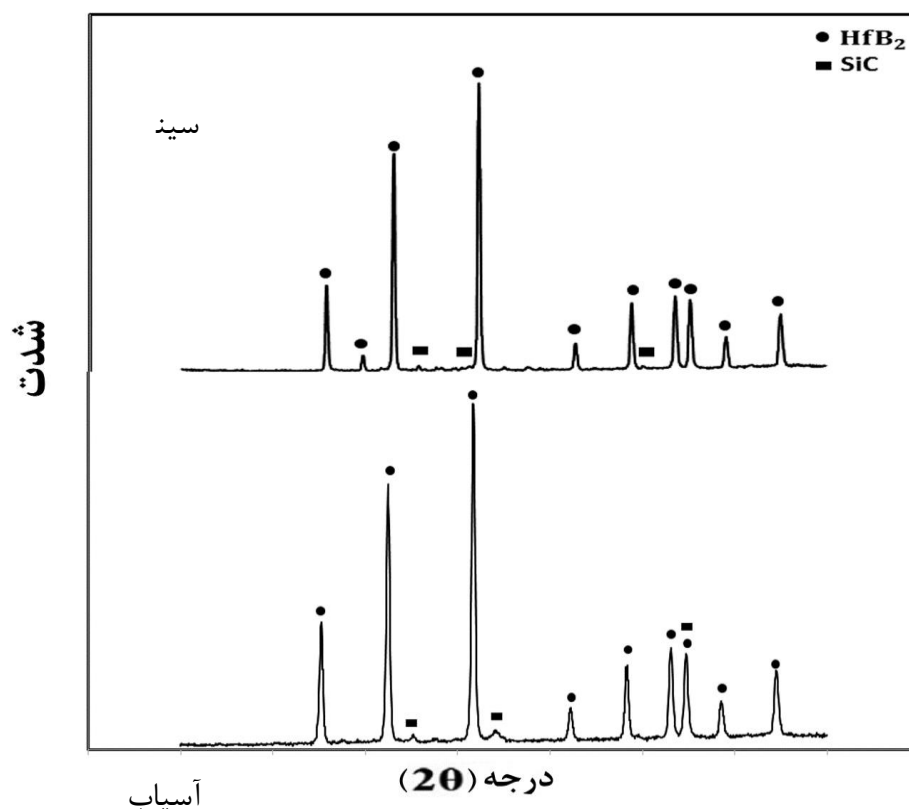
همان‌طور که در جدول ۴-۲ مشاهده می‌شود با افزایش مقدار گرافیت تا ۲/۵ درصد وزنی دانشیته افزایش و درصد تخلخل در کامپوزیت کاهش می‌یابد. اما با افزایش مقدار گرافیت تا ۵ درصد وزنی مجدد دانشیته کاهش و مقدار تخلخل افزایش می‌یابد. افزایش در مقدار دانشیته و کاهش در تخلخل

با افزودن گرافیت تا ۲/۵ درصد وزنی می‌تواند به دلیل نقش گرافیت در حذف ناخالصی‌ها سطحی بر روی ذرات SiC و HfB₂ و کمک به بهبود تراکم‌پذیری کامپوزیت باشد.

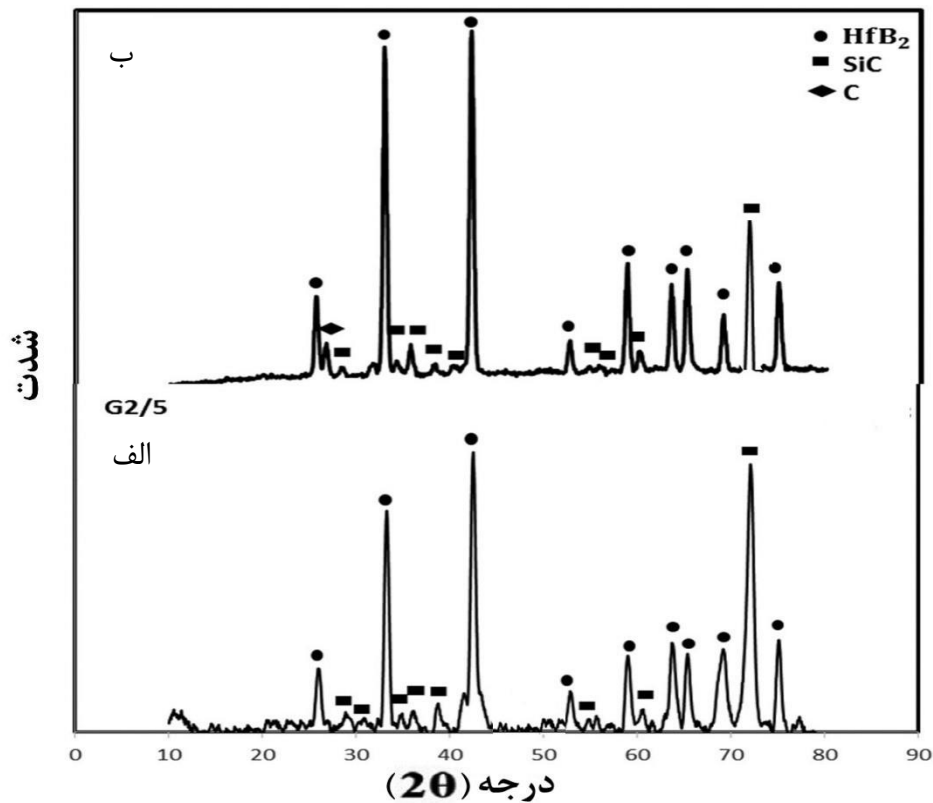
افزودن گرافیت تا ۵ درصد وزنی به دلیل فضای باقیمانده بین ورقه‌های گرافیت در اثر آگلومره شدن گرافیت و عدم تراکم‌پذیری مناسب لایه‌های گرافیت سبب کاهش دانسیته و افزایش تخلخل در کامپوزیت شده است. نتیجه‌ای مشابه آنچه در این پژوهش به دست آمده در پژوهش‌های قبلی نیز مشاهده شده است [۶۲]. همچنین با افزودن گرافیت به کامپوزیت و کمک به حذف آلودگی‌های اکسیدی بر روی سطح ذرات مقدار تخلخل بسته کاهش یافته اما با افزایش بیشتر گرافیت به دلیل آگلومره شدن ورقه‌های گرافیت ایجاد فضای خالی بیشتر در کامپوزیت تخلخل بسته افزایش می‌یابد.

۴-۳- شناسایی فازی

الگوی پراش پرتو ایکس برای کامپوزیت‌های HfB₂ تقویت شده با SiC با اندازه‌های مختلف و گرافیت بعد از فرآیند SPS به ترتیب در شکل ۲-۴ و شکل ۳-۴ گزارش شده است.



شکل ۴-۲- الگوی پراش اشعه ایکس پودر HfB₂-SiC بعد از آسیاب به مدت سه ساعت و سینتر



شکل ۴-۳- الگوی پراش اشعه ایکس کامپوزیت HfB_2 -SiC تقویت شده با، الف) ۲/۵ درصد گرافیت و ب) ۵ درصد وزنی گرافیت

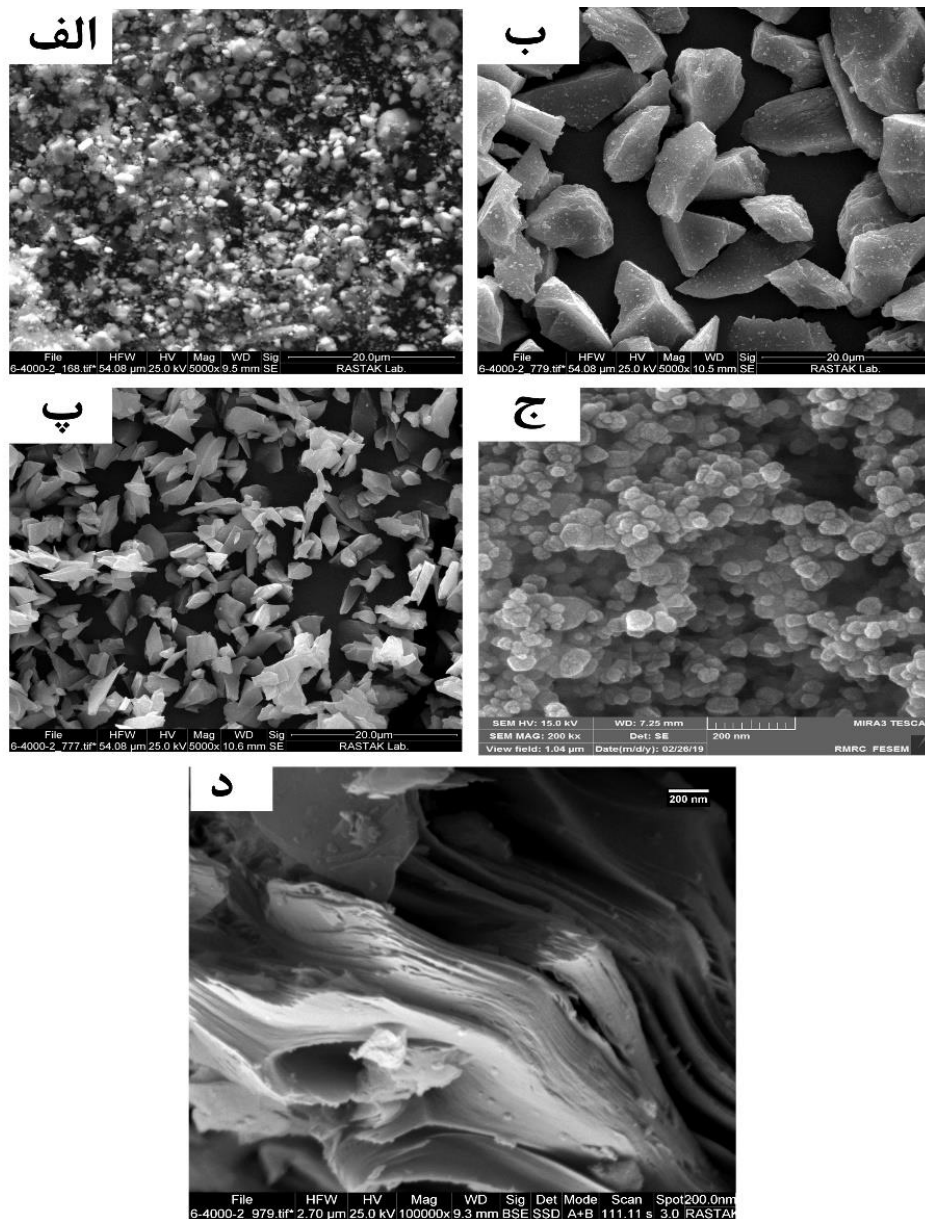
الگوی پراش اشعه ایکس کامپوزیت‌ها نشان می‌دهد فازهای HfB_2 ، SiC، در تمام نمونه مشاهده شده است و هیچ فاز ناخواسته‌ای نیز در کامپوزیت‌های وجود ندارد.

با توجه به الگوی پراش اشعه ایکس کامپوزیت‌های HfB_2 -SiC تقویت شده با گرافیت شکل ۴-۳ در کامپوزیت G2/5 علی‌رغم وجود گرافیت در کامپوزیت پیک مربوط به این فاز مشاهده نمی‌شود. این مسئله ناشی از مقدار کم گرافیت (کمتر از ۵ درصد حجمی) در کامپوزیت است. در نمونه G5 تنها یک پیک مربوط به فاز گرافیت شناسایی شد که ناشی از اختلاف بسیار کم زوایای پراش پیک گرافیت با فازهای HfB_2 و SiC و منطبق شدن پیک‌های تفرق این فازها با یکدیگر است.

۴-۴- بررسی ریزساختار و سطح شکست

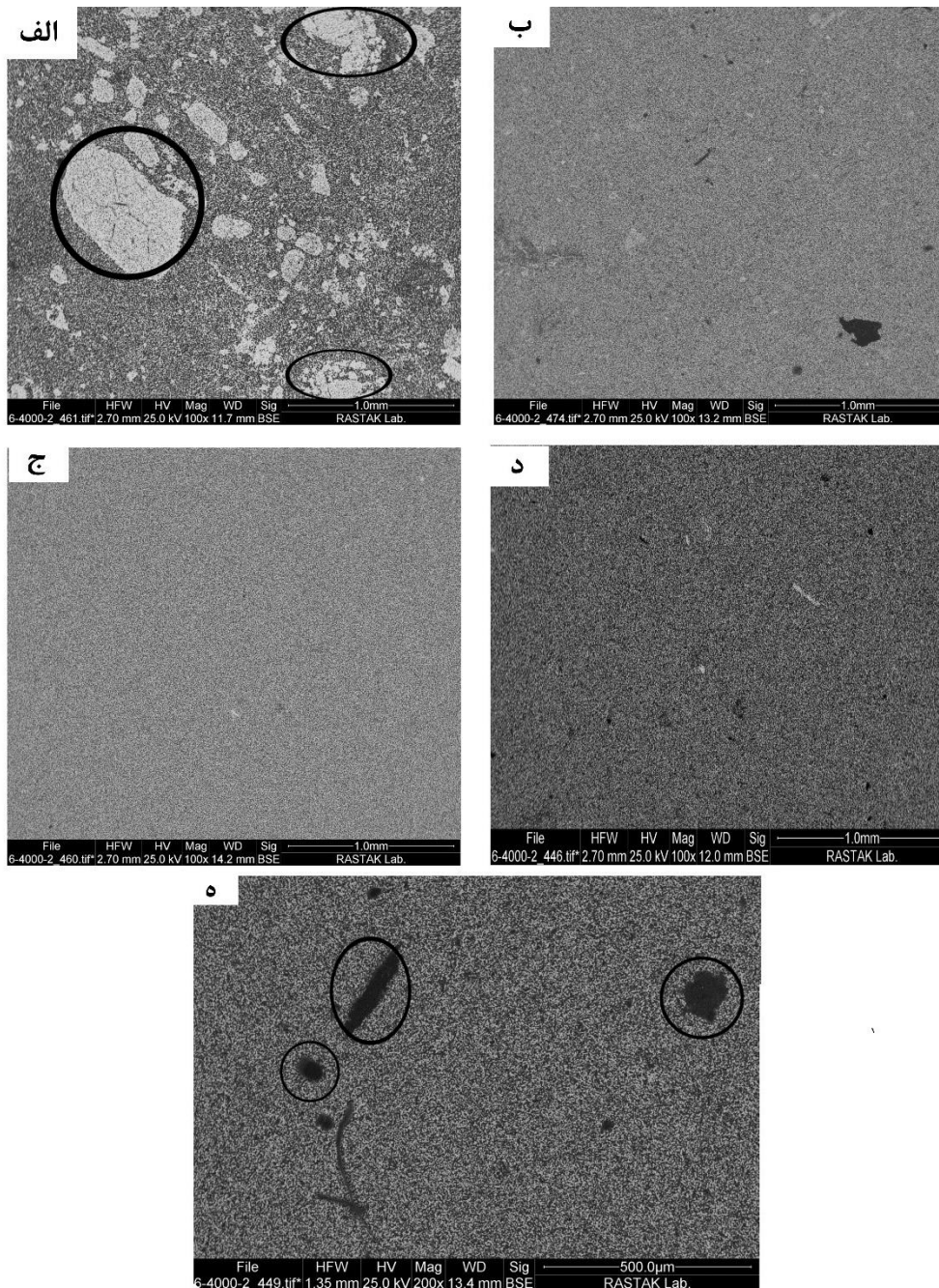
تصاویر الکترونی روبشی پودرهای اولیه مورد استفاده در پژوهش در شکل ۴-۴ آورده شده است با توجه به شکل ۴-۴ اندازه ذرات HfB_2 کمتر از $2\mu m$ بوده و اکثر آن‌ها زیرمیکرون و کروی شکل هستند. با توجه به مقالات و مطالعات صورت گرفته به نظر می‌رسد برخی ناخالصی‌های اکسیدی نظیر B_2O_3 و یا HfO_2 بر روی سطح ذرات HfB_2 وجود دارد. همان‌طور که مشاهده می‌شود ذرات SiC در سه اندازه کمتر از $10\mu m$ ، $300-500$ ، و $45nm$ بوده و ذرات میکرون و زیرمیکرون و نانو با مورفولوژی

نامنظم و بدون شکل مشخص هستند. ذرات SiC نیز ناخالصی اکسیدی (SiO_2) بر روی سطح ذرات مشاهده می‌شود. گرافیت استفاده‌شده در پژوهش نیز از نظر مورفولوژی به شکل نانو ورقه است.



شکل ۴-۴- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی پودری مواد اولیه. الف) دی‌بورید هافنیوم (ب) کاربیدسیلیسیم در ابعاد میکرون (پ) کاربیدسیلیسیم در ابعاد زیرمیکرون (ج) کاربیدسیلیسیم در ابعاد نانو (د) گرافیت

در شکل ۴-۵ و شکل ۴-۶ تصاویر الکترونی روبشی (SEM) و آنالیز عنصری (EDS) از سطح کامپوزیت‌های $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ بعد از فرآیند SPS نشان داده شده است.

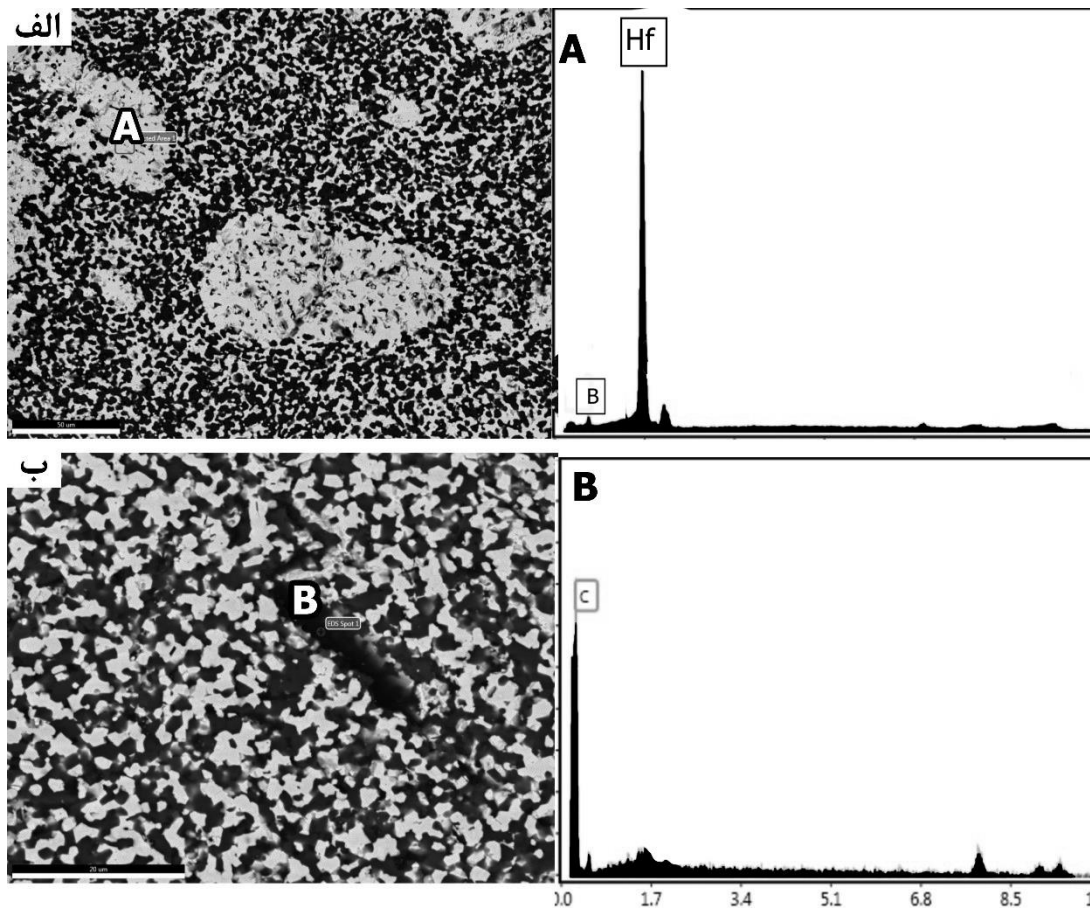


شکل ۴-۵- تصاویر SEM با بزرگ‌نمایی پایین از سطح کامپوزیت $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ (الف) ، (ب) mic (ج) sub (د) G2/5 (ه) G5

تصویر SEM سطح کامپوزیت $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ (mic) شکل ۴-۵ قسمت الف، مناطق با آگلومره شدن شدید را نشان می‌دهد. این در حالی است که در نمونه‌های sub و nano توزیع یکنواخت از فازها بر روی سطح مشاهده شده که اشاره به توزیع یکنواخت پودرهای اولیه بعد از فرآیند آسیاب دارد.

آنالیز EDS از سطح کامپوزیت $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ (mic) شکل ۴-۶ نشان می‌دهد آگلومره‌های موجود شامل ذرات HfB_2 هستند. وجود این آگلومره می‌تواند ناشی از اختلاف دانسیته زیاد HfB_2 $11/2 \text{ g/cm}^3$ تا

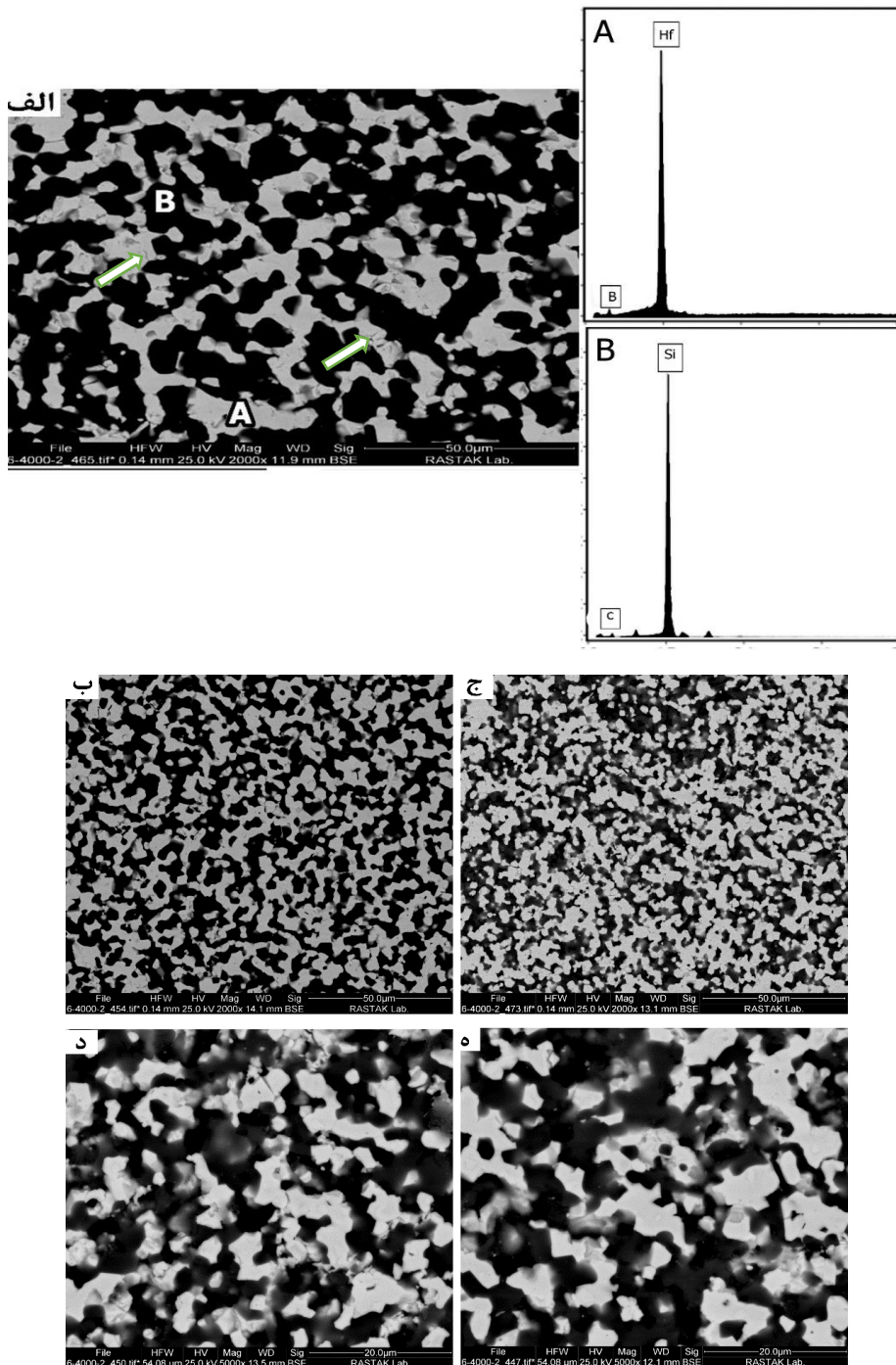
می‌رسد در نمونه sub و nano استفاده از دستگاه همزن مغناطیسی بعد از فرآیند آسیاب به توزیع بهتر ذرات SiC در مخلوط پودر کامپوزیت کمک کرده است.



شکل ۴-۶- تصاویر SEM و آنالیز EDS سطح نمونه الف (mic ب) G5

با توجه به تصاویر SEM شکل ۴-۵ قسمت د، مشاهده می‌شود در نمونه G2/5 فازهای تشکیل دهنده کامپوزیت یکنواخت بر روی سطح توزیع شده و با بررسی تصاویر SEM شکل ۴-۶ قسمت ب، با افزایش مقدار گرافیت تا ۵ درصد وزنی مناطق مربوط به تشکیل آگلومره‌های ورقه‌های گرافیت مشاهده می‌شود.

تصاویر SEM به همراه آنالیز EDS کامپوزیت‌های HfB₂-SiC در بزرگ‌نمایی‌های بالاتر در شکل ۴-۷ آورده شده است. چنانچه در شکل مشاهده می‌شود ساختار همگن بوده و ذرات به‌طور یکنواخت توزیع شده‌اند. چنین ساختاری می‌تواند منجر به خواص مکانیکی بهتر شود. به‌طور واضح دو ناحیه بر روی سطح کامپوزیت‌ها مشاهده می‌شود: نواحی تیره و نواحی روشن. با توجه به آنالیز EDS نواحی تیره مربوط به فاز SiC و نواحی روشن مربوط به فاز HfB₂ است.

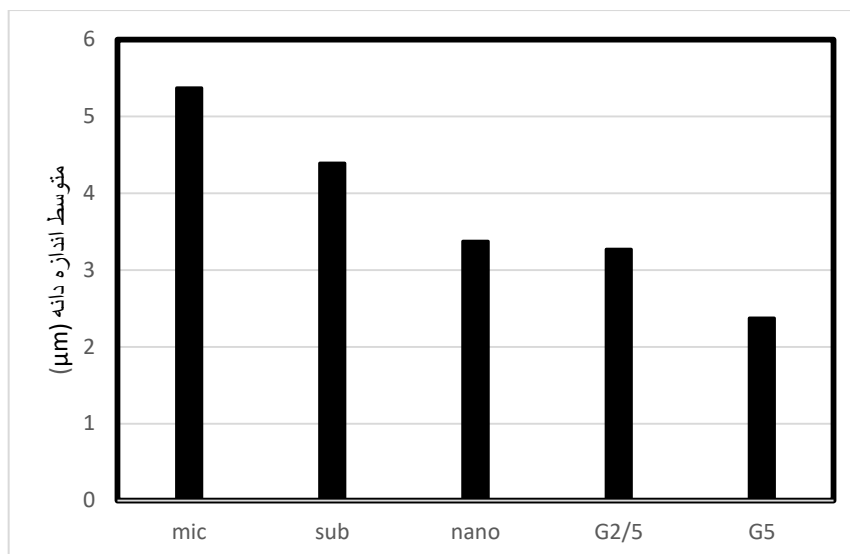


شکل ۴-۷- تصاویر SEM و آنالیز EDS از سطح کامپوزیت‌های $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ بعد از فرآیند SPS در بزرگنمایی بالاتر (الف) نمونه mic (ب) نمونه sub (ج) نمونه nano (د) نمونه G2/5 (ه) نمونه G5

با توجه به تصاویر SEM شکل ۴-۷ به غیر از برخی حفرات ناشی از پرداخت کاری سطح بعد از فرآیند سینترینگ آثاری از تخلخل مشهود نیست و این مسئله نتایج به دست آمده برای دانسیته کامپوزیت‌ها را تأیید می‌کند. علاوه بر این با بررسی شکل ۴-۷ قسمت الف، یک میکرو ترک‌هایی نیز در دانه‌های

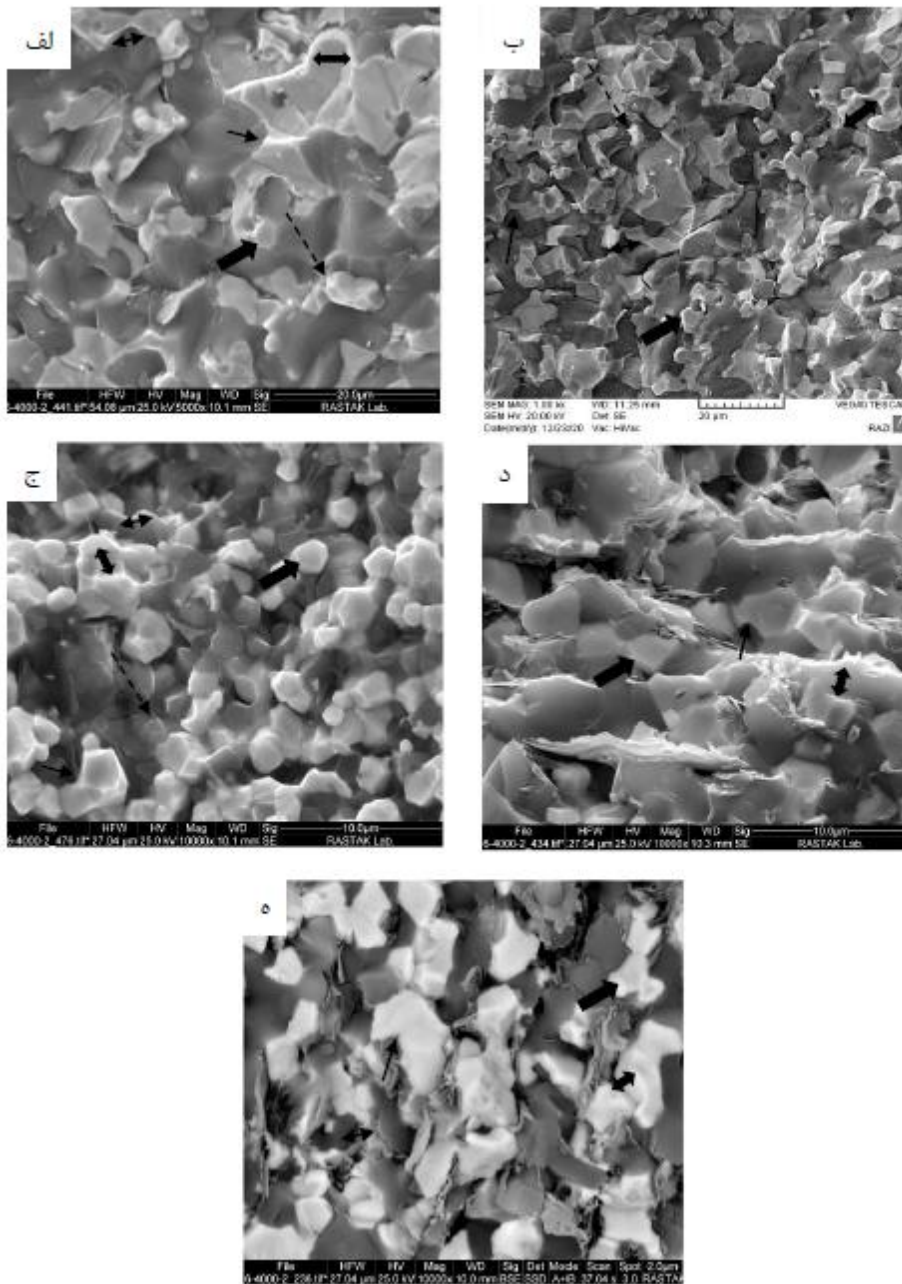
HfB₂ (فلش سفید) مشاهده می‌شود. ضریب انبساط حرارتی SiC و HfB₂ به ترتیب $4/7 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$ و $6/3 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}$ است. اختلاف در ضریب انبساط حرارتی این دوفازی می‌تواند منجر به ایجاد تنش‌های پسماند فشاری و یا کششی در زمینه دی‌بوریدی و در نهایت ایجاد میکرو ترک‌های ریز شود [۴۰، ۴۲]. در کامپوزیت‌های تقویت‌شده با ذرات SiC در اندازه زیرمیکرون و نانو مقدار میکرو ترک‌ها خیلی ناچیز است.

از مقایسه تصاویر SEM کامپوزیت‌ها مشاهده می‌شود با ریز شدن اندازه ذرات SiC ساختار ریزدانه‌تر می‌شود. قدمی و همکاران در کار پژوهشی خود بیان می‌کند ذرات تقویت‌کننده SiC می‌توانند از رشد ذرات HfB₂ جلوگیری کنند [۶۳]. به نظر می‌رسد با کاهش اندازه ذرات SiC نقش ذرات SiC در قفل کردن مردانه‌های HfB₂ و جلوگیری از رشد آن‌ها بیشتر شده و در نتیجه آن ساختار ریزدانه‌تر با خواص مکانیکی بهتری به دست می‌آید. ساختار ریزدانه‌تر مقاومت بهتری در برابر تنش‌های پسماند داشته و در نتیجه با افزودن ذرات SiC ریزدانه‌تر تقریباً میکرو ترک مشاهده نمی‌شوند. منحنی میانگین اندازه دانه کامپوزیت‌های HfB₂-SiC بعد از فرآیند سینترینگ با استفاده از نرم‌افزار MIP Cloud اندازه‌گیری شد که نتایج آن در شکل ۴-۸ آمده است.



شکل ۴-۸- منحنی اندازه دانه HfB₂ در کامپوزیت‌های HfB₂-SiC بعد از فرآیند SPS

با توجه به شکل ۴-۸ با افزودن گرافیت به کامپوزیت HfB₂-SiC اندازه دانه کاهش می‌یابد. مشاهده می‌شود با افزایش مقدار گرافیت از ۲/۵ درصد وزنی به ۵ درصد وزنی رشد دانه‌های HfB₂ کمتر می‌شود. تحقیقات پژوهشگران نشان می‌دهد وجود ناخالصی‌های اکسیدی بر روی سطوح ذرات یکپارچه بوریدی سبب درشت شدن دانه‌های HfB₂ می‌شود. به نظر می‌رسد افزودن مقدار بیشتر گرافیت با حذف ناخالصی‌های اکسیدی از رشد دانه‌های HfB₂ جلوگیری کرده و سبب ریز شدن ساختار می‌شود.



شکل ۴-۹- تصاویر SEM سطح شکست کامپوزیت‌ها $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ (الف) mic (ب) sub (ج) nano (د) G2/5 (ه) G5 در شکل ۴-۹ تصاویر الکترونی روبشی از مقطع شکست کامپوزیت‌های سینتر شده بعد از فرآیند SPS آورده شده است. با توجه به تصاویر، تراکم نسبتاً بالا مناسب ذرات HfB_2 و SiC در کامپوزیت‌ها قابل مشاهده است. همان‌طور که در تصاویر SEM مشاهده می‌شود، تشکیل گردنه بین ذرات در نمونه‌ها مشهود بوده که سبب تسریع در فرآیند تراکم‌پذیری می‌شود (فلش نازک). اگرچه تشکیل گردنه مشخصه فرآیند سینترینگ نفوذ کنترل‌شده است، اما به نظر می‌رسد اعمال فشار تا 40 MPa در دمای بالا حین فرآیند SPS می‌تواند سبب تغییر شکل پلاستیک بر سطوح دانه‌های HfB_2 شود.

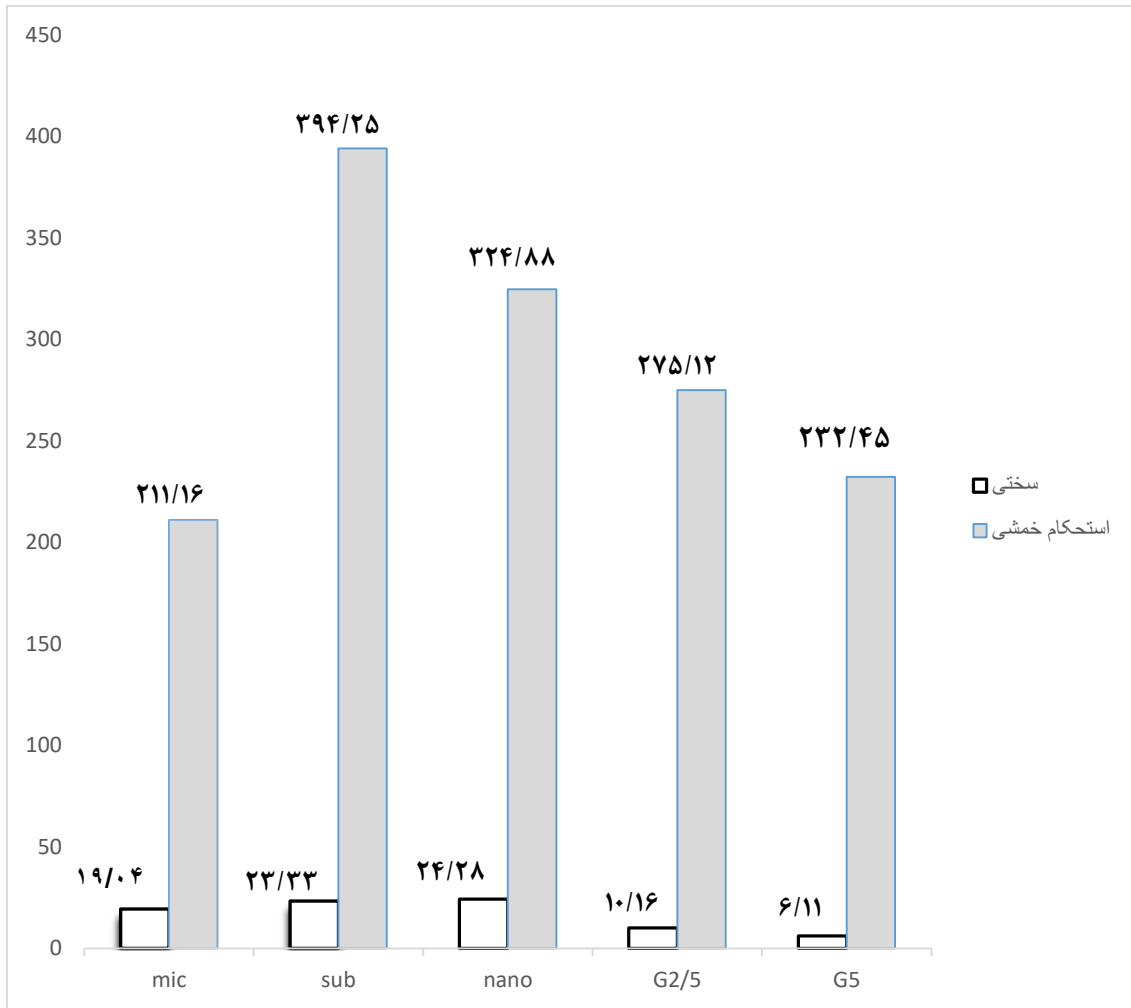
دانه‌های تغییر شکل یافته HfB_2 به شکل سطح چندضلعی یکنواخت را می‌توان در شکل ۴-۹ از بقیه دانه‌ها متمایز کرد (فلش ضخیم).

افزودن ذرات SiC در کامپوزیت‌های پایه HfB_2 می‌تواند سبب تشکیل فاز مایع بین‌دانه‌ای در حین فرآیند SPS شود. وجود لایه اکسیدی بر روی سطح ذرات غیر اکسیدی (نظیر SiO_2 و B_2O_3) سبب تشکیل فاز شیشه‌ای بوروسیلیکاتی می‌شود. جابری و همکارانش در کار پژوهشی خود در سینتر کامپوزیت ZrB_2 -SiC به روش پرس گرم بیان کرده‌اند که فاز شیشه‌ای در تصاویر SEM به شکل پوشش، سطح شکست یکنواخت و شکننده و یا لایه با ضخامت کم قابل مشاهده است [۶۴]. چنین فاز شیشه‌ای در تصاویر SEM از سطح مقطع کامپوزیت‌های تهیه شده در کار پژوهشی حاضر به‌طور مشهودی قابل رؤیت است (فلش خط‌چین). تأثیر فاز مایع در سینترینگ کامپوزیت‌های پایه ZrB_2 -SiC و نقش مؤثر افزودن ذرات SiC با ابعاد ریزتر با سطح ویژه بیشتر در تراکم‌پذیری این کامپوزیت‌ها در پژوهش‌های دیگر نیز اشاره شده است [۶۵،۶۶].

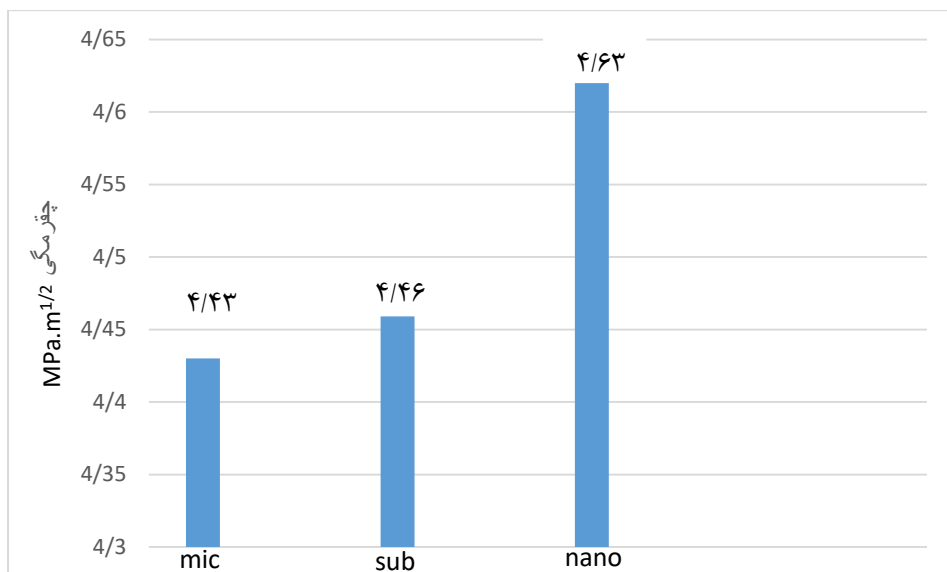
در تصویر مقطع کامپوزیت HfB_2 -SiC با درصد‌های مختلف گرافیت، لایه‌های گرافیت در سطح مقطع مشاهده می‌شوند. این مسئله نشان‌دهنده آن است که گرافیت به فازهای جدید تبدیل نشده است. بدین ترتیب می‌توان نتیجه گرفت سینترینگ و تراکم‌پذیری در سیستم HfB_2 -SiC-G از نوع غیر واکنشی است. در تصاویر لایه‌های گرافیت توزیع شده بین دانه‌ها نشان می‌دهد لایه‌ای گرافیت با اعمال فشار حین فرآیند SPS با جهت‌گیری مشخصی بین دانه‌ها قرار گرفته‌اند ژئ و همکاران نیز جهت‌گیری گرافیت حین اعمال فشار در ریزساختار با اندازه دانه‌های میکرون گزارش کرده‌اند [۶۷]. با توجه به شکل ۴-۹ بررسی سطح شکست کامپوزیت‌های سینتر شده می‌توان گفت مکانیزم شکست کامپوزیت‌ها ترکیبی از شکست درون‌دانه‌ای و بین‌دانه‌ای است. ذرات برجسته و لبه‌های تیز در تصاویر قابل رویت است که می‌تواند مربوط به شکست بین‌دانه‌ای باشد که در مردانه‌ها اتفاق افتاده است. (فلش دو جهت) در برخی از مناطق خصوصاً زمانی که سطوح با رشد دانه غیر نرمال با دانه‌های دیگر مقایسه می‌کنیم، سطوح پهن و یکنواختی مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده شکست درون‌دانه است (فلش دو جهت ضخیم).

۴-۵- بررسی خصوصیات مکانیکی

نتایج حاصل از آزمون‌های مکانیکی برای کامپوزیت‌های HfB_2 -SiC بعد از فرآیند SPS در شکل ۴-۱۰ و شکل ۴-۱۱ آورده شده است.



شکل ۴-۱۰- نمودار تغییرات آزمون‌های مکانیکی



شکل ۴-۱۱- نمودار تغییرات آزمون چقرمگی

در کامپوزیت‌های تقویت‌شده با ذرات SiC در ابعاد مختلف افزایش عدد سختی می‌تواند به دلیل زیر باشد:

۱- قدمی و همکاران [۶۳] در تهیه کامپوزیت $HfB_2-SiC-MoSi_2$ گزارش کرده‌اند که تخلخل باقیمانده اثر منفی بر دانسیته دارد. با در نظر گرفتن این حقیقت که دانسیته و تخلخل ارتباط مستقیم با یکدیگر دارند، مقدار سختی برای کامپوزیت‌های سینتر شده با افزایش دانسیته افزایش می‌یابد و همان‌گونه که گزارش شد با کاهش اندازه ذرات تقویت‌کننده SiC در کامپوزیت‌های دانسیته افزایش و تخلخل کامپوزیت کاهش یافت در نتیجه کاهش اندازه ذرات SiC سختی نمونه‌ها افزایش یافت.

۲- کاهش در اندازه دانه زمینه توسط معادله Zener-Smith تعریف می‌شود [۶۳]:

$$Z = \frac{4r}{3f}$$

Z: اندازه دانه زمینه (μm)

r: اندازه ذره فاز تقویت‌کننده (μm)

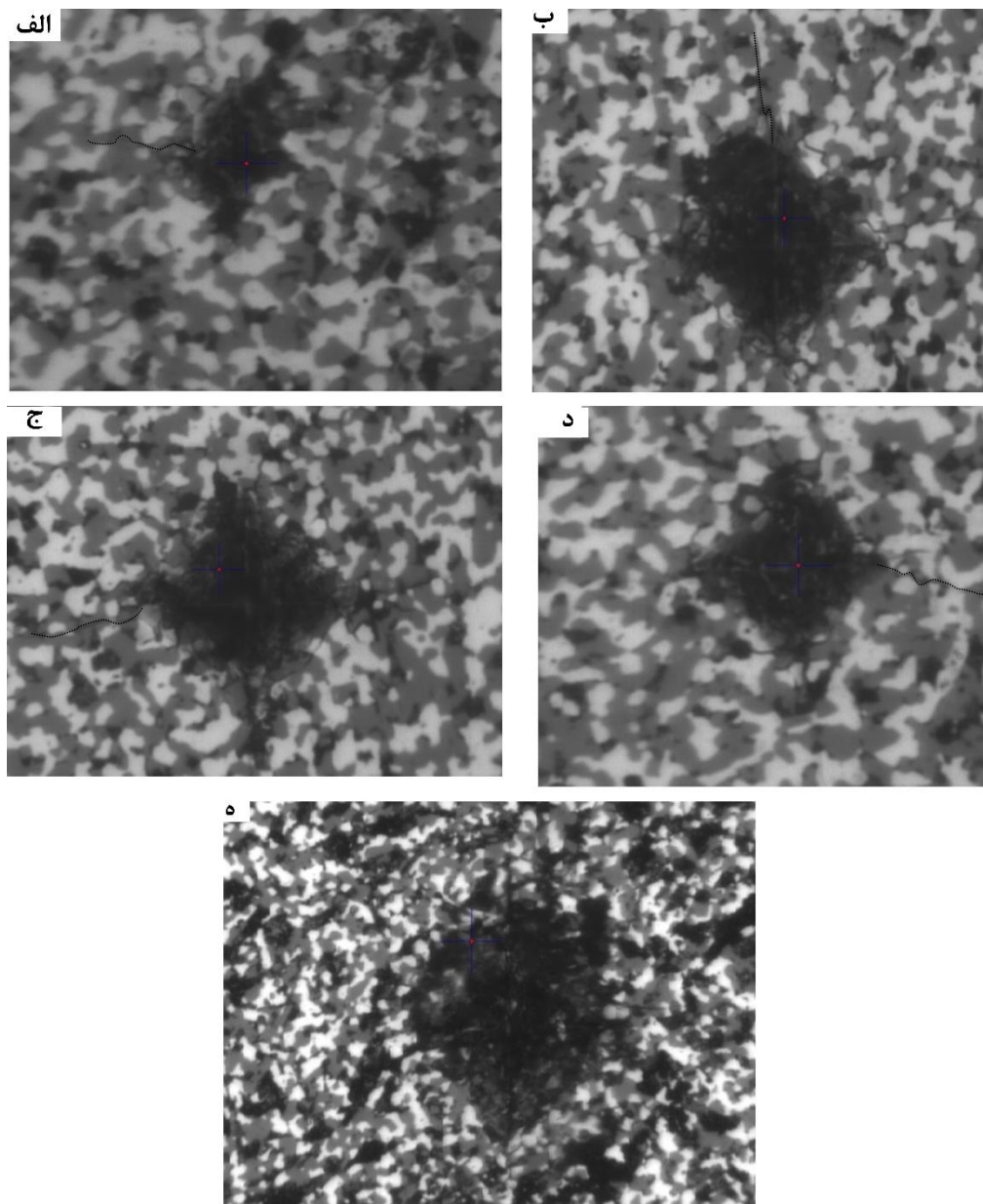
f: کسر حجمی ذرات فاز تقویت‌کننده (SiC)

حضور ذرات فاز تقویت‌کننده منجر به کاهش حرکت مرزدانه‌های زمینه شده و در نتیجه اندازه دانه HfB_2 کاهش می‌یابد. با توجه به توضیحات قبل و ارتباط مستقیم دانسیته و تخلخل تغییرات در نمودار سختی به وضوح قابل مشاهده است که علاوه بر ساختار ریز و سختی ذاتی مواد اولیه به پیوند قوی بعد از فرآیند SPS می‌توان اشاره داشت چراکه ضعف در برقراری پیوند و نمونه‌های با تخلخل بالا تغییر شکل بر روی کامپوزیت به صورت نامنظم و با نیروی کمتر اتفاق خواهد افتاد. اساساً در ساختارهای ریزدانه‌تر میزان برخورد نابجایی‌ها با مرزدانه‌ها بیشتر شده و در نتیجه مقدار تنش موردنیاز برای تغییر شکل افزایش می‌یابد. بدین ترتیب در یک نیروی معین منطقه تغییر شکل یافته کمتر شده و عدد سختی افزایش می‌یابد. با کاهش اندازه ذرات SiC در کامپوزیت‌ها همان‌طور که مثلاً اشاره شد اندازه دانه کامپوزیت کاهش یافته و بدین ترتیب عدد سختی افزایش یافت.

با توجه به نتایج به دست آمده از آزمون سختی با افزایش مقدار گرافیت در کامپوزیت‌ها سختی از $19/04 \text{ GPa}$ به $10/16 \text{ GPa}$ و سپس به $6/11 \text{ GPa}$ کاهش می‌یابد با توجه به اینکه کامپوزیت حاوی $2/5$ درصد وزنی گرافیت دارای چگالی بالایی است اما به دلیل نرمی ذاتی گرافیت سختی کاهش یافته و با افزایش مقدار گرافیت کاهش سختی بیشتر می‌شود.

از جمله عوامل مؤثر در استحکام خمشی مواد اندازه دانه و میزان چگالی یا تخلخل است هرچقدر اندازه دانه کوچکتر باشد و مقدار چگالی بالاتر و استحکام خمشی کامپوزیت بیشتر است. در نمونه‌های حاوی SiC با اندازه‌های مختلف انتظار می‌رود با کاهش اندازه ذرات تقویت‌کننده و در نتیجه آن کاهش اندازه دانه زمینه و افزایش چگالی استحکام خمشی افزایش یابد. اما با توجه به داده‌های پراکنده به‌دست‌آمده از آزمون استحکام خمشی، و با توجه به عدم مشاهده تخلخل و یا نقص‌های ساختاری در تصاویر SEM به‌دست‌آمده از سطح و مقطع کامپوزیت‌ها، پراکنده‌گی موجود در اعداد استحکام را می‌توان به ایجاد عیوب ناشی از ماشین‌کاری مکانیکی بر روی کامپوزیت‌ها و در اختیار نداشتن نمونه برای تکرار آزمون نسبت داد. در بررسی چقرمگی کامپوزیت‌های به‌دست‌آمده مشاهده می‌شود با افزودن ذرات SiC با اندازه کمتر و در نتیجه آن کاهش اندازه زمینه چقرمگی افزایش می‌یابد. با کاهش اندازه دانه چقرمگی شکست از طریق ساز کار پل روی ترک با کاهش انرژی ترک در حین اعمال تنش افزایش می‌یابد.

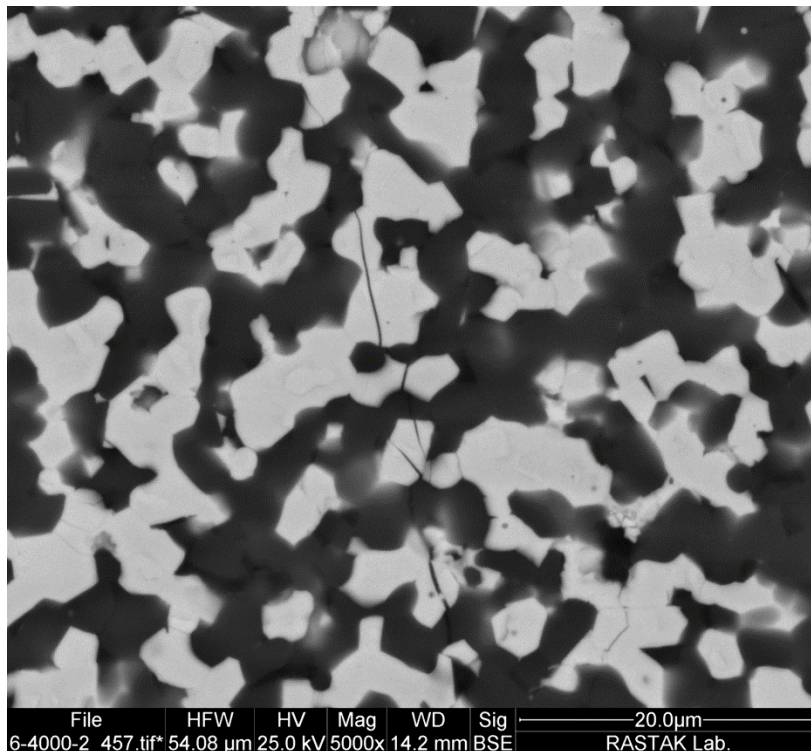
در شکل ۴-۱۲ تصویر اثر سختی سنجی ویکرز بر روی کامپوزیت‌های HfB₂-SiC نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در نمونه nano اثر سختی سنجی منظم بوده و تغییر شکلی در اطراف آن دیده نمی‌شود. این مسئله به دلیل چگالی بالای این نمونه در مقایسه با سایر نمونه‌ها است. در سایر نمونه‌ها به دلیل تخلخل اثر سختی سنجی نامنظم‌تر است، شکل ۴-۱۲ قسمت الف، ب، ه، د.



شکل ۴-۱۲- اثر سختی سنجی ویکرز در کامپوزیت‌های HfB₂-SiC (الف mic (ب sub (ج nano (د G2/5 (ه G5

مسیر رشد ترک در کامپوزیت HfB₂ تقویت‌شده با ذرات SiC میکرون در شکل ۴-۱۲ نشان داده شده است. همان‌طور که در شکل نشان داده شده است، چقرمگی شکست کامپوزیت از طریق مکانیزم پل‌زنی ترک، انحراف ترک افزایش یافته است (این دو مکانیزم در تصاویر شکل ۴-۱۳ قابل مشاهده است). بررسی نتایج حاصل از نمودار تغییرات چقرمگی در شکل ۴-۱۱ می‌توان نتیجه گرفت که ریزتر شدن ساختار موجب افزایش چقرمگی تا $4/63 \text{ MPa.m}^{1/2}$ می‌شود، از عوامل مؤثر بر چقرمگی می‌توان به‌اضافه کردن ذرات ریز اشاره کرد چراکه باعث کاهش انرژی ترک حین اعمال تنش مکانیکی می‌شود. البته وجود اختلاف در خواص فیزیکی فازهای مختلف نظیر مدول الاستیک، ضریب پواسون و

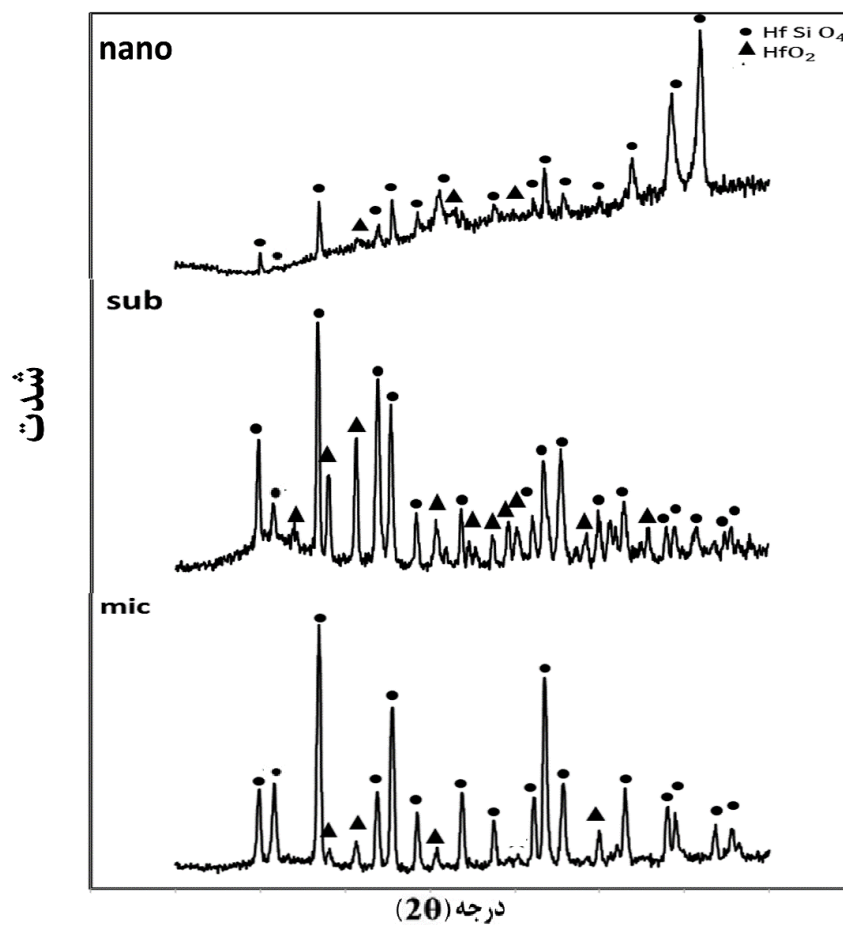
خصوصیات ضریب انبساط حرارتی سبب ایجاد تنش پسماند در کامپوزیت شده و در نهایت منجر به تشکیل میکرو ترک در دانه می‌شود. میکرو ترک‌ها سبب کاهش استحکام خمشی می‌شوند اما از طرف دیگر به بهبود چقرمگی شکست کامپوزیت کمک می‌کنند.



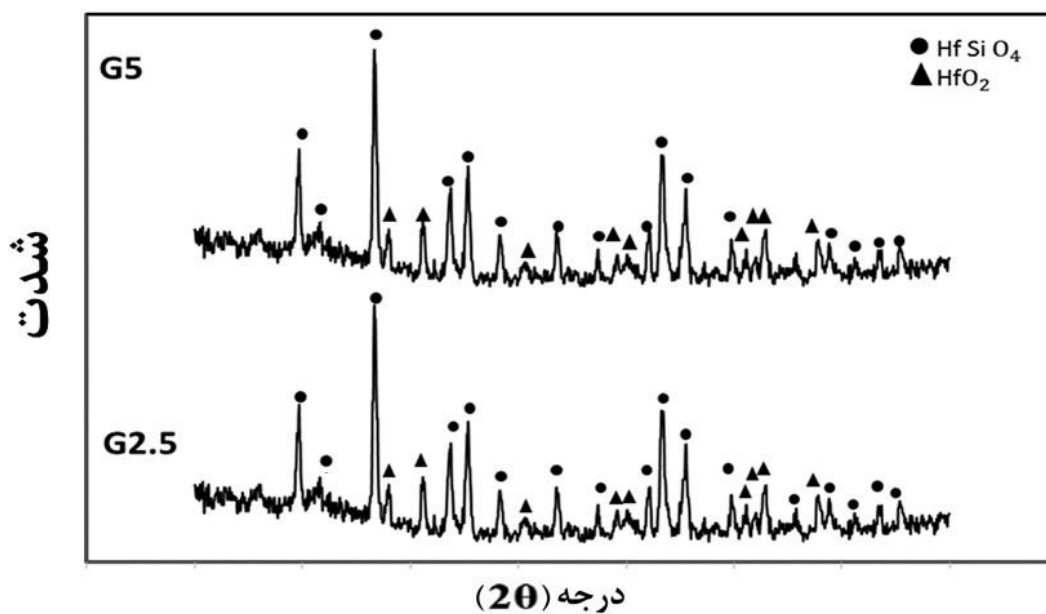
شکل ۴-۱۳- تصویر SEM از مسیر انتشار ترک در کامپوزیت HfB_2 تقویت‌شده با ذرات SiC با ابعاد زیرمیکرون

۴-۶- آزمون اکسیداسیون

الگوی پراش اشعه ایکس کامپوزیت HfB_2 -SiC تقویت‌شده با ذرات SiC با اندازه‌های مختلف و گرافیت بعد از اکسیداسیون در دمای $1400^\circ C$ به مدت زمان ۳۲ ساعت در شکل ۴-۱۴ و شکل ۴-۱۵ آورده شده است.



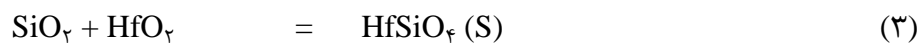
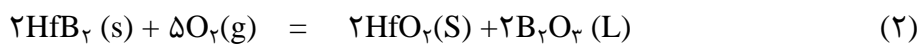
شکل ۴-۱۴- الگوی اشعه پرتو ایکس کامپوزیت $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ تقویت شده با ذرات SiC اکسید شده در دمای 1400°C



شکل ۴-۱۵- الگوی پراش اشعه ایکس کامپوزیت $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ با افزودنی گرافیت اکسید شده در دمای 1400°C

در کامپوزیت‌های تقویت‌شده با ذرات SiC در اندازه‌های مختلف فازهای HfSiO₄ و HfO₂ در الگوی اشعه ایکس این کامپوزیت‌ها بعد از اکسیداسیون در دمای ۱۴۰۰°C به مدت ۳۲ ساعت مشاهده می‌شود. فاز اصلی HfSiO₄ است، هرچند مقداری فاز HfO₂ نیز در طول فرآیند اکسیداسیون تشکیل می‌شود. با مطالعات صورت‌گرفته مشخص شد تشکیل فاز سیلیکاتی HfSiO₄ به دلیل اثر قفل کنندگی این فاز و درنهایت پوشش اکسیدی عاری از عیب و ترک در سطوح کامپوزیت می‌تواند سبب مقاومت به اکسیداسیون کامپوزیت‌های پایه HfB₂ شود [۶۸].

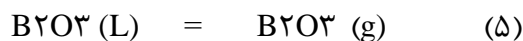
HfO₂ و HfSiO₂ مطابق معادله واکنش‌های زیر اتفاق می‌افتد [۶۸،۶۹]:



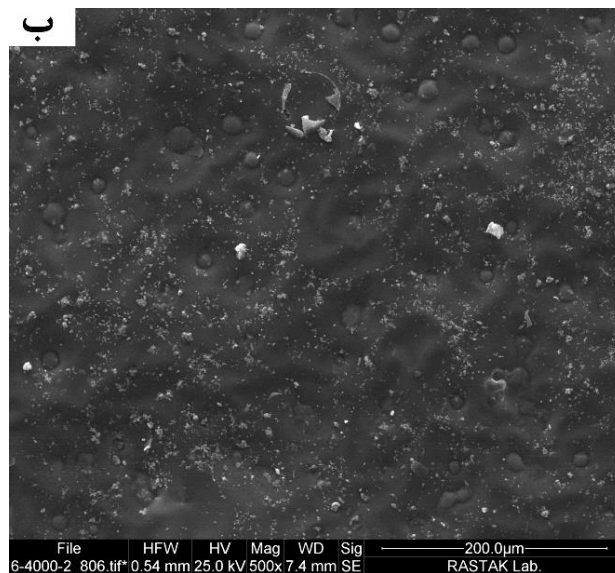
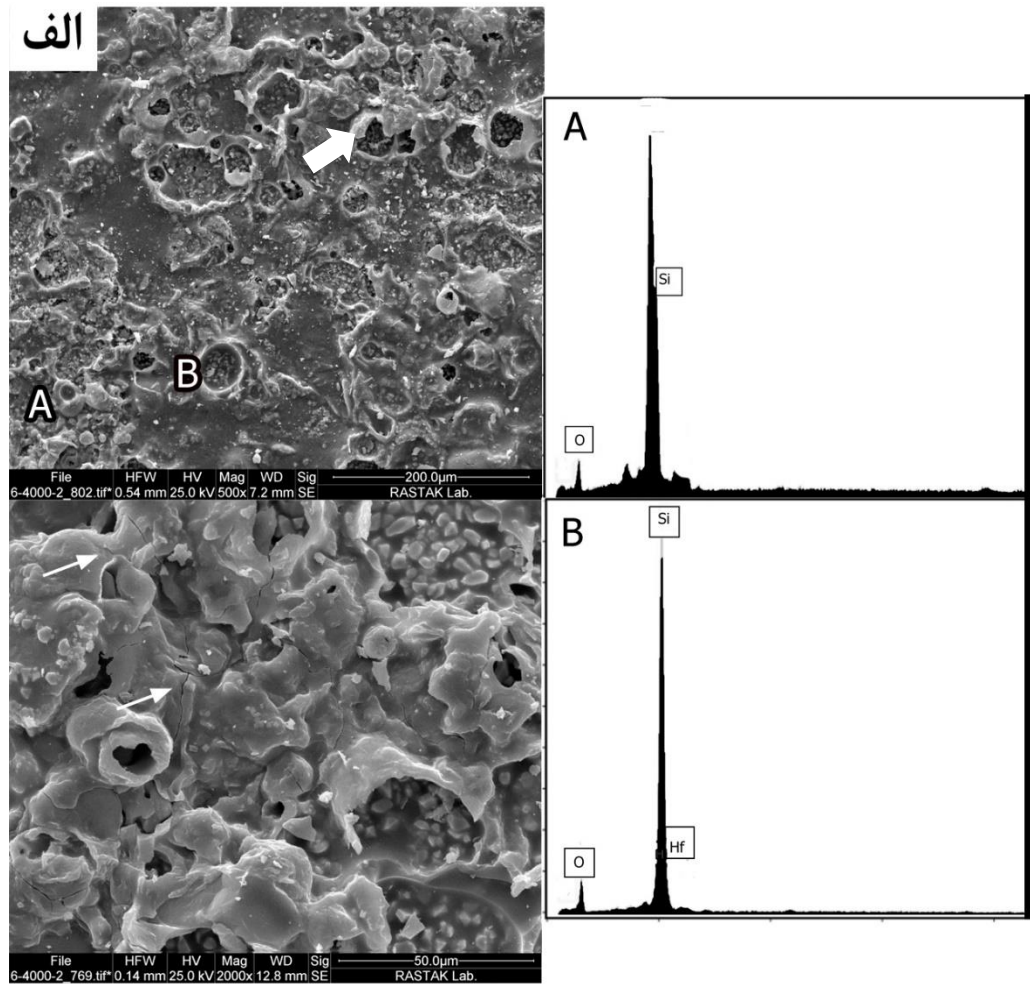
در کامپوزیت‌های HfB₂-SiC با افزودنی گرافیت نیز فازهای اصلی بعد از اکسیداسیون در دمای ۱۴۰۰°C به مدت ۳۲ ساعت شامل HfO₂ و HfSiO₄ هستند. گرافیت مطابق واکنش (۴) [۷۰] اکسیدشده و CO گازی تشکیل می‌دهد:

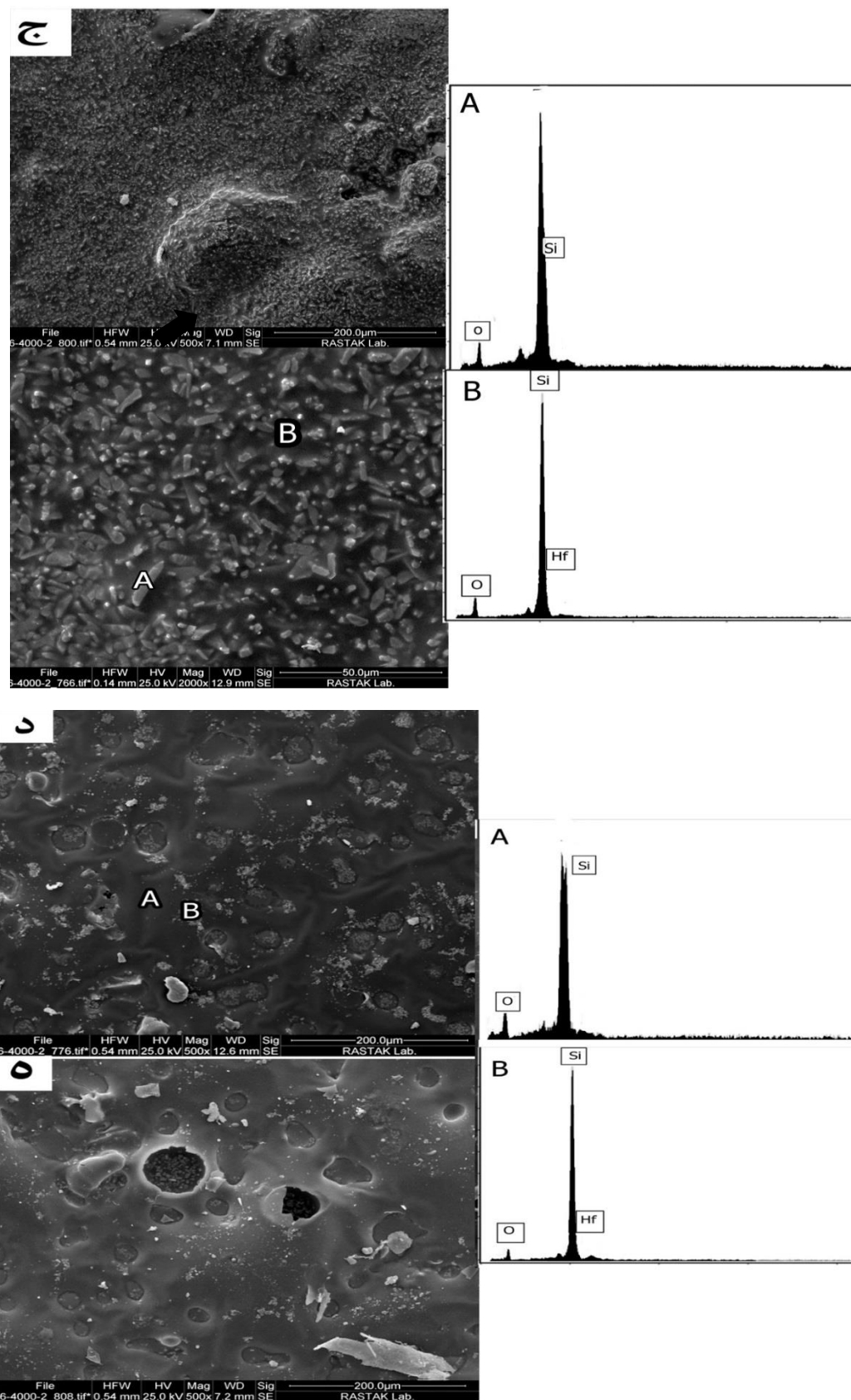


در مقالات گزارش‌شده است که B₂O₃ مذاب در دمای بالاتر از ۱۱۰۰°C تبخیر شده و سرعت تبخیر آن بیشتر از سرعت تشکیل B₂O₃ مذاب در دمای ۱۴۰۰-۱۱۰۰°C مطابق واکنش (۵) است [۷۰]. بدین ترتیب فاز B₂O₃ در الگوی اشعه ایکس کامپوزیت‌ها بعد از اکسیداسیون مشاهده نشد.



تصویر SEM از سطح کامپوزیت‌ها بعد از اکسیداسیون در دمای ۱۴۰۰°C به مدت ۳۲ ساعت در شکل ۴-۱۶ آورده شده است





شکل ۴-۱۶- تصویر SEM به همراه آنالیز EDS سطح کامپوزیت HfB_2-SiC (نقاط A, B) در اندازه دانه‌های (الف) میکرون (ب) زیرمیکرون (ج) نانو و افزودنی گرافیت با درصد وزنی ۲/۵ و ۵ (د) $G2/5$ (ه) $G5$

همان‌طور که در شکل مشاهده می‌شود سطوح کامپوزیت با یک‌لایه شیشه‌ای (S) SiO_2 پوشیده شده است. اکسید شدن ذرات SiC مطابق واکنش (1) در دمای بالاتر از 1100°C منجر به تشکیل لایه شیشه‌ای SiO_2 بر روی سطوح کامپوزیت می‌شود. به‌غیراز نمونه تقویت‌شده با ذرات SiC میکرون این لایه شیشه‌ای به‌طور یکنواخت بر روی سطح کامپوزیت $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ گسترده شده است. بر روی سطح این لایه اکسیدی دو نوع حباب مشاهده می‌شود. برخی از این حباب‌ها رشد کرده و به سطح رسیده (شکل الف فلش سفید مشخص شده)، اما برخی از این حباب‌ها به سطح باز نشده‌اند. (شکل ج فلش سیاه مشخص شده است). پژوهشگران معتقد هستند به دلیل ویسکوزیته بالای لایه شیشه‌ای، این لایه نتوانسته به نزدیکی این حباب‌ها جریان یافته و حباب‌های باز را بیپوشاند. این حباب‌ها ناشی از تجمع محصولات گازی ناشی از اکسیداسیون فعال SiC در دمای بالا یعنی 1400°C (معادله واکنش ۵) و همچنین تبخیر B_2O_3 است [۷۱].

چنانچه در بخش‌های قبلی گزارش شد در کامپوزیت حاوی ذرات SiC میکرون آگلومره‌های شدید HfB_2 در کامپوزیت مشاهده می‌شود. بدین ترتیب به دلیل توزیع غیر همگن و تصادفی ذرات SiC در کامپوزیت، لایه شیشه‌ای به‌صورت موضعی بر روی سطوح کامپوزیت تشکیل شده و در نتیجه آن انتظار می‌رود مقاومت به اکسیداسیون این کامپوزیت کاهش یابد [۷۲].

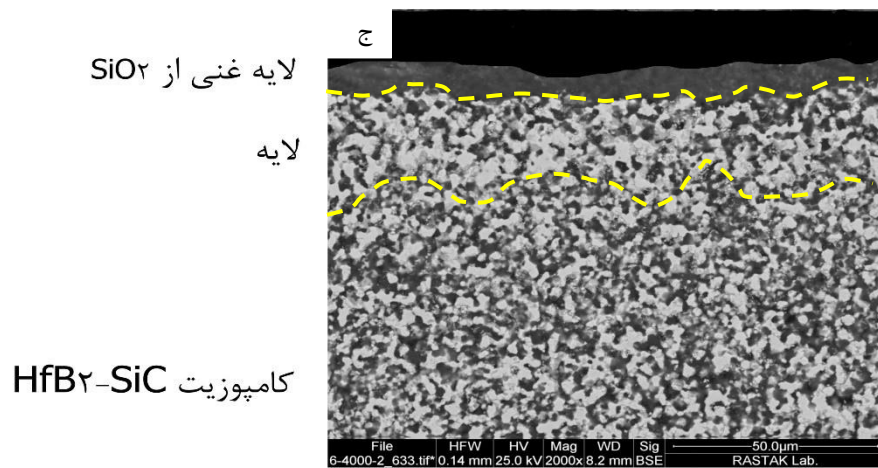
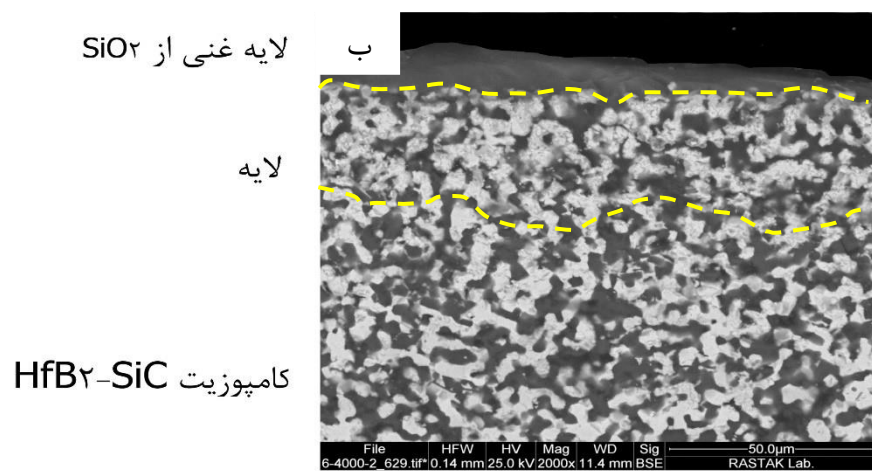
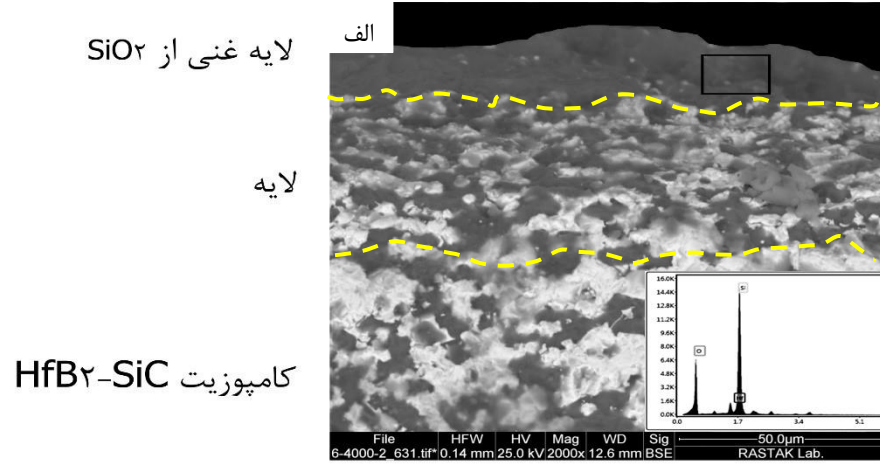
با توجه به سطح اکسیداسیون کامپوزیت‌ها تجمعی از بلوره‌های سفیدرنگ با اندازه و شکل مختلف مشاهده می‌شود. با توجه به نتایج XRD و آنالیز سطح اکسیداسیون و این بلوره‌ها HfO_2 و HfSiO_4 هستند.

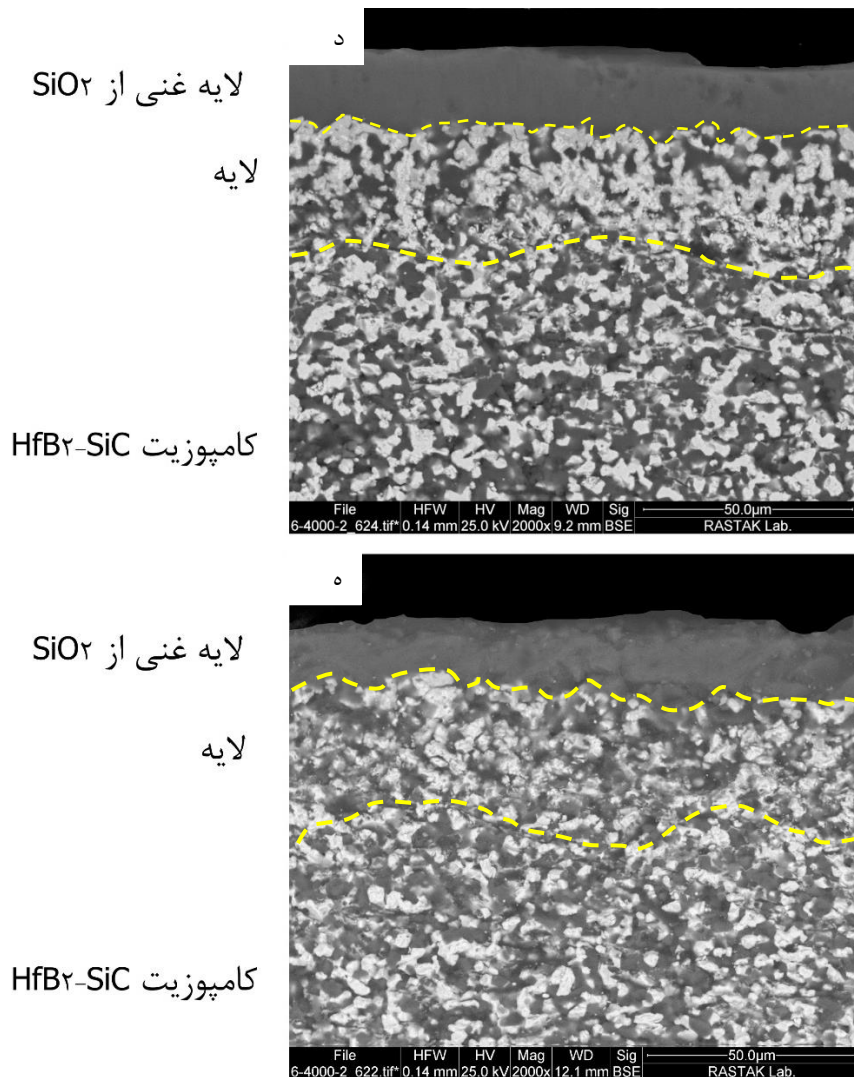
با توجه به بررسی نتایج حاصل از مقاومت به اکسیداسیون $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ توسط De-We و همکارانش می‌توان ساز کار تشکیل فازهای کریستالی در کار پژوهش حاضر به‌صورت زیر شرح داد بعد از تشکیل HfO_2 و SiO_2 مطابق واکنش (۱) و (۲)، ابتدا HfO_2 در $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3$ مذاب حل شده و (HSB) مایع را درون لایه شیشه‌ای تشکیل می‌دهد. سپس با پیشرفت فرآیند اکسیداسیون مایع HSB به بالای لایه شیشه‌ای جریان می‌یابد و زمانی که B_2O_3 تبخیر می‌شود، ذرات HfO_2 از مایع HSB رسوب می‌کند. علاوه بر این HfO_2 می‌تواند با SiO_2 مطابق معادله (۳) واکنش داده و ذرات HfSiO_4 نیز تشکیل شده و در کنار HfO_2 رسوب کنند. به دلیل نقطه ذوب بالاتر HfO_2 و HfSiO_4 (2500°C) در مقایسه با لایه شیشه‌ای (1650°C) حضور و توزیع همگن این کریستال‌ها در لایه شیشه‌ای پایداری لایه شیشه‌ای را بهبود می‌دهد [۷۳].

همان‌طور که در شکل ۴-۱۶ مشاهده می‌شود در سطح لایه اکسیدی کامپوزیت $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ با ذرات SiC میکرو ترک‌هایی مشاهده می‌شود. مشاهده این ترک‌ها می‌تواند به دلیل تخلخل بالا این کامپوزیت و سرعت اکسیداسیون بالاتر آن باشد که در نتیجه منجر به تشکیل محصولات گازی (CO_2 ،

برای بیشتر شده که CO , SiO₂ B₂O₃ حین خارج شدن سبب ترک در لایه اکسیدی شده است. علاوه بر این همان طور که قبلاً اشاره شد به دلیل ترغیب اکسیداسیون فعال SiC در این کامپوزیت به دلیل تخلخل بالای آن و خروج SiC گازی، مقدار HfSiO₄ کمتر در سطوح لایه اکسیدی تشکیل شده است. در نتیجه اثر قفل کنندگی HfSiO₄ کمتر شده و در نهایت منجر به افت استحکام مکانیکی لایه اکسیدی و ایجاد ترک در سطوح می شود.

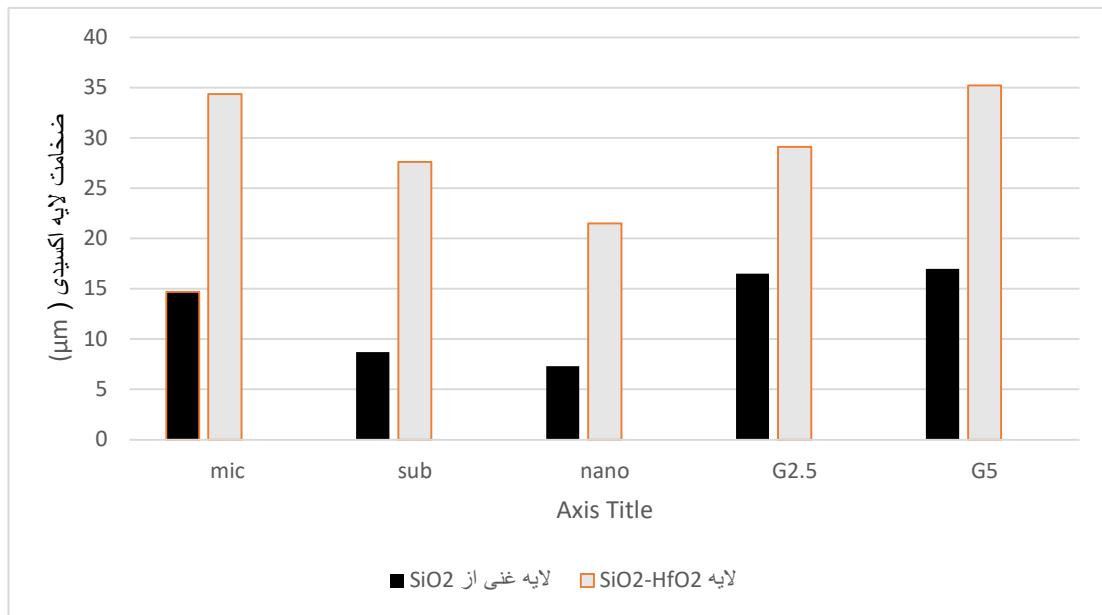
در شکل ۴-۱۷ تصویر سطح مقطع اکسیداسیون نمونه های کامپوزیت HfB₂-SiC بعد از اکسیداسیون آورده شده است.





شکل ۴-۱۷- سطح مقطع کامپوزیت $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ تقویت شده با ذرات SiC (الف) میکرون (ب) زیرمیکرون (ج) نانود) ۲/۵ درصد گرافیت و (ه) ۵ درصد گرافیت بعد از اکسیداسیون در دمای 1400°C به مدت ۳۲ ساعت

همان طور که در شکل مشاهده می شود دولایه مجزا بر روی سطح کامپوزیتها تشکیل شده است. با توجه به آنالیز EDX اولین لایه (لایه خارجی) لایه غنی از Si بوده و لایه دوم مقدار متوسط Si و HfO_2 را دارا است. ضخامت هریک از لایهها در کامپوزیت های پایه HfB_2 بعد از آزمون اکسیداسیون در شکل ۴-۱۸ آورده شده است.

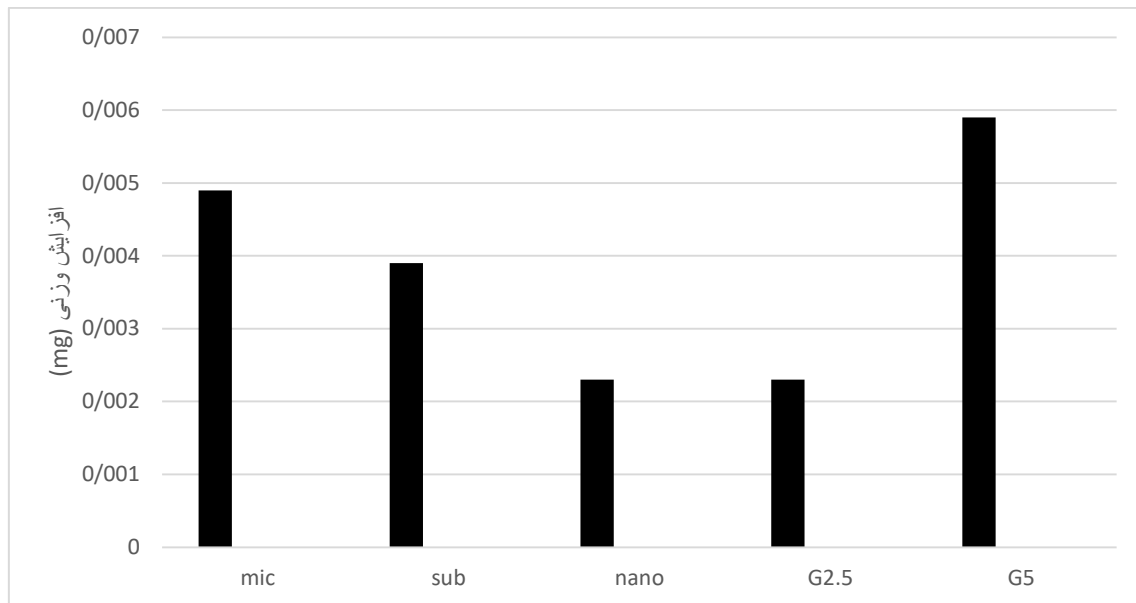


شکل ۴-۱۸- ضخامت لایه‌های اکسیدی بر روی سطوح کامپوزیت HfB₂-SiC تقویت‌شده با ذرات SiC و افزودنی گرافیت

با توجه به شکل با کاهش اندازه ذرات SiC در کامپوزیت‌های HfB₂-SiC ضخامت لایه اکسیدی بالا کاهش می‌یابد. توزیع یکنواخت‌تر ذرات ریزتر SiC باعث افزایش فصل مشترک HfB₂-SiC در واحد سطح می‌شود و بدین ترتیب فاصله میان‌دانه‌های SiC کاهش می‌یابد. در نتیجه لایه اکسیدی غنی از SiO₂ بر روی سطح کامپوزیت سریع‌تر تشکیل می‌شود [۷۲]. بدین ترتیب با کاهش اندازه ذرات SiC و در نتیجه آن تشکیل سریع یک لایه اکسیدی نازک‌تر مقاومت به اکسیداسیون کامپوزیت افزایش می‌یابد.

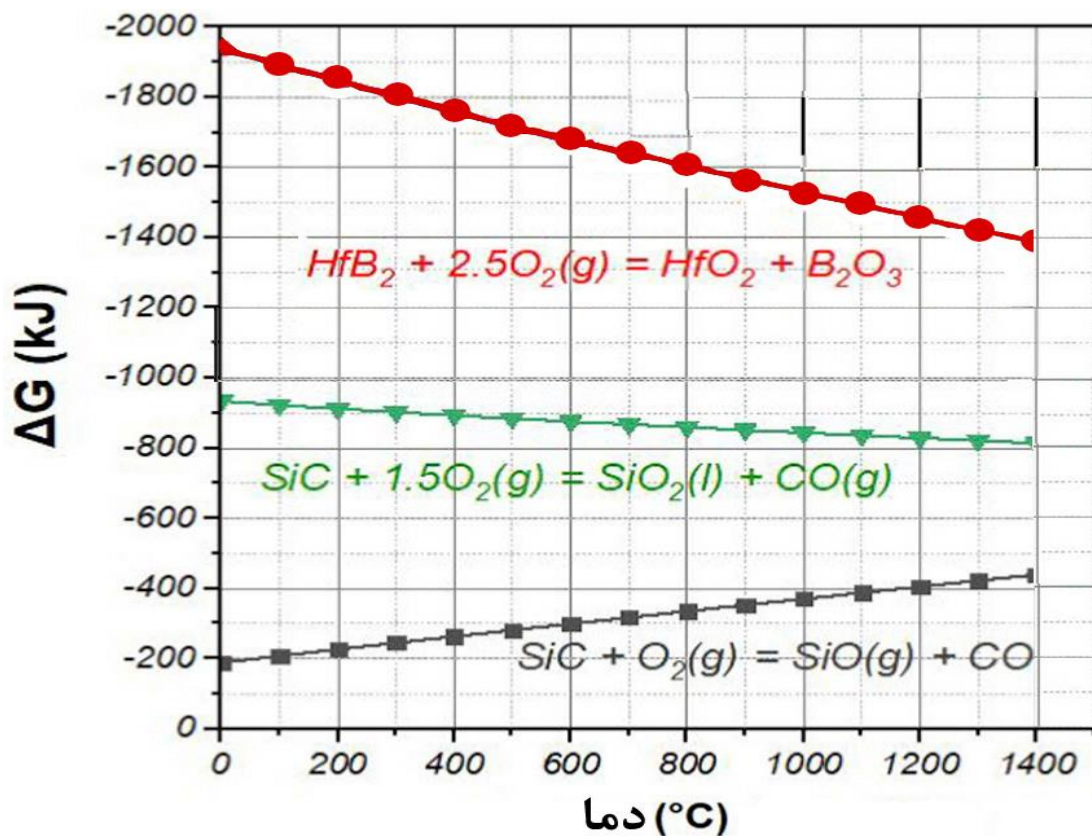
از مقایسه کامپوزیت‌های HfB₂-SiC حاوی گرافیت نیز مشاهده می‌شود با افزایش گرافیت ضخامت لایه اکسیدی افزایش می‌یابد به نظر می‌رسد با افزایش مقدار گرافیت و سوختن گرافیت حین فرآیند اکسیداسیون در دمای ۵۰۰°C و تشکیل کانال‌های جدید برای ورود اکسیژن بیشتر به کامپوزیت سرعت اکسیداسیون نیز افزایش می‌یابد. در نتیجه آن مقاومت به اکسیداسیون کامپوزیت با افزودن گرافیت کاهش می‌یابد.

تغییرات وزنی ناشی از فرآیند اکسیداسیون کامپوزیت‌های HfB₂-SiC در شکل ۴-۱۸ آورده شده است.



شکل ۴-۱۹- تغییرات وزن ناشی از اکسیداسیون در دمای 1400°C به مدت ۳۲ ساعت در کامپوزیت $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ تقویت شده با ذرات SiC در اندازه‌های الف (میکرون ب) زیرمیکرون ج) نانو د) G2.5 ه) G5

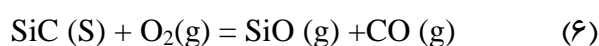
در کامپوزیت mic در مقایسه sub و nano حاوی ذرات ریز SiC با توزیع یکنواخت و توزیع ذرات بزرگ SiC با توزیع تصادفی و غیریکنواخت لایه شیشه‌ای به‌طور موضعی بر روی سطح تشکیل شده و در نتیجه اکسیداسیون سریع‌تر این کامپوزیت مقاومت به اکسیداسیون پایین‌تر مشاهده می‌شود؛ بنابراین مقدار افزایش وزن در کامپوزیت حاوی ذرات میکرو SiC نیز بیشتر است. نتیجه مشابه آنچه گفته شده با افزایش مقدار گرافیت در کامپوزیت $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ نیز مشاهده می‌شود. با افزایش گرافیت و کاهش مقاومت به اکسیداسیون کامپوزیت افزایش وزن بیشتری نیز مشاهده می‌شود. نتایج حاصل از محاسبات ترمودینامیکی بر پایه واکنش‌های احتمالی بین فازها حین فرآیند اکسیداسیون در شکل ۴-۱۹ نشان داده شده است.



شکل ۴-۲۰- تغییرات انرژی آزاد با دما برای واکنش‌های احتمالی دما [۶۸]

به دلیل انرژی آزاد منفی بالا در کامپوزیت پایه HfB_2 ، واکنش (۲) در دمای $1400^\circ C$ رخ داده و در نتیجه HfO_2 و B_2O_3 تشکیل می‌شود. اکسید شدن ذرات SiC با توجه به نمودار بالانرژی آزاد منفی پایین‌تری رخ می‌دهد؛ بنابراین ذرات SiC در مرحله بعد اکسید می‌شوند اکسیداسیون ذرات SiC در طی دو مرحله انجام می‌شود، در مرحله نخست مطابق معادله واکنش (۱) اکسید می‌شود. با توجه به منحنی تغییرات انرژی آزاد امکان واکنش اکسیداسیون SiC (معادله واکنش ۱) در دمای $1400^\circ C$ وجود دارد نتایج گزارش شده توسط مشایخ و همکارانش [۷۴] این واکنش در دمایی بالاتر از $1200^\circ C$ انجام می‌شود.

در مرحله دوم از فرآیند اکسیداسیون SiC (واکنش ۶) انجام شده و در نتیجه آن SiO و CO گازی تشکیل می‌شود. از مقایسه انرژی آزاد واکنش‌های (۱) و (۶) می‌توان نتیجه گرفت ابتدا واکنش (۱) رخ می‌دهد و در ادامه مابقی ذرات SiC مطابق واکنش (۶) اکسید می‌شود.



انجام واکنش‌های (۱) و (۶) به‌طور پی‌درپی می‌توان منجر به تشکیل یک‌لایه عاری از Si شود. این لایه در کامپوزیت‌های تهیه شده در کار پژوهش حاضر مشاهده نشده است. به نظر می‌رسد فاز شیشه‌ای

تشکیل شده از واکنش (۱) تخلخل‌های باقیمانده در ساختار کامپوزیت را پرکرده و از واکنش (۶) جلوگیری می‌کند مطابق نظریه قدمی [۶۸] برای توجیه علت تشکیل نشدن لایه عاری از Si دو نظریه بیان می‌کند. مطابق با اولین تئوری، SiO_2 تشکیل شده طی واکنش (۱) با ایجاد یک پوشش بر روی سطح کامپوزیت به‌عنوان یک لایه سد نفوذی از واکنش (۶) جلوگیری می‌کند. بدین ترتیب SiO گازی و در نتیجه لایه عاری از Si تشکیل نمی‌شود. تئوری دوم بیان می‌کند که اگر حتی SiO گازی طی واکنش (۶) تشکیل شود، لایه شیشه‌ای غنی از Si تخلخل‌ها را پرکرده و از خروج SiO گازی جلوگیری می‌کند. بنابراین در لایه‌های اکسیداسیون پوشش عاری از Si مشاهده نمی‌شود.

فصل پنجم

نتیجہ گیری و پیشہ داری

فصل پنجم - نتیجه‌گیری و پیشنهاد

۵-۱ نتیجه‌گیری

کامپوزیت‌های ساخته‌شده با مواد اولیه دی‌بورید هافنیوم و کاربیدسیلیسیم در اندازه دانه متفاوت (میکرون، زیرمیکرون، نانو) با درصدهای وزنی ۸۰ و ۲۰ سپس در کامپوزیت جداگانه اضافه کردن گرافیت با ۲/۵ و ۵ درصد وزنی به کامپوزیت دی‌بورید هافنیوم - کاربیدسیلیسیم سینتر شده در دمای 1900°C با فشار 40MPa مدت‌زمان ۱۵ دقیقه خصوصیات ریزساختاری، شناسایی فازی، خصوصیات مکانیکی و اکسیداسیون مورد بررسی قرار گرفت و نتایج به‌دست‌آمده در این فصل بررسی می‌شود.

- در منحنی جابه‌جایی - زمان در نمونه‌های کامپوزیتی سینتر شده سه منطقه قابل‌مشاهده است. در منطقه اول نوسان و جابه‌جایی اتفاق افتاده ناشی از آرایش و نظم گرفتن ذرات به دلیل فشار اولیه اعمالی و افزایش دما هست. در منطقه دوم تغییر شدیدی در منحنی جابه‌جایی ایجاد می‌شود این تغییرات شدید ناشی از افزایش فشار اعمالی به ذرات پودر تا فشار نهایی به مقدار 40MPa است. تغییر شکل بالک ناشی از دمای بالا، رشد گردنه بین ذرات، تماس کامل ذرات و انقباض محسوس در این منطقه اتفاق می‌افتد. منطقه سوم منحنی جابه‌جایی افزایش درشیب منحنی بسیار آهسته است که این مسئله بیانگر فرآیند سینترینگ نمونه‌ها کامل شده است. در نمونه‌های $G2.5$ و $G5$ در منطقه دوم منحنی جابه‌جایی ابتدا روند کاهشی و سپس روند افزایشی دارد، کاهش اولیه بیانگر انبساط صورت‌گرفته است که ناشی از گازهای ایجادشده در اثر تبخیر ناخالصی‌ها و آلودگی‌های سطحی به دلیل حضور گرافیت است. از مقایسه نمونه‌های کامپوزیتی حاوی کاربیدسیلیسیم با اندازه مختلف می‌توان به این نتیجه رسید که با کاهش اندازه ذرات تراکم‌پذیری بهبود پیدا کرده است. مقایسه منحنی جابه‌جایی نمونه $G2.5$ ، $G5$ و mic مشاهده می‌شود با افزودن ۲/۵ درصد گرافیت سرعت سینتر پذیری بهبود یافته که این مسئله به دلیل وجود پوسته‌های گرافیتی هست که خاصیت روان کاری دارد.

- تغییر اندازه دانه کاربیدسیلیسیم از میکرون تا نانو درصد چگالی نسبی از ۹۸/۵ به ۹۹/۸۴ افزایش می‌یابد. کاهش اندازه دانه ذرات SiC و افزایش مقدار فاز مایع لغزش ذرات روی یکدیگر و آرایش مجدد آن‌ها تسریع شده و در نتیجه آن تراکم‌پذیری بهبود می‌یابد. همچنین با توجه به نتایج به‌دست‌آمده مشاهده می‌شود با کاهش اندازه ذرات SiC مقدار تخلخل بسته در کامپوزیت‌ها نیز کاهش یافته است. با کاهش اندازه ذرات SiC و افزایش مقدار SiO_2 در نتیجه تشکیل فاز مایع بیشتر مقدار ناخالصی‌های اکسید باقیمانده بر روی سطوح ذرات پودری کاهش یافته و در نهایت منجر به کاهش مقدار تخلخل بسته در کامپوزیت‌ها بعد از

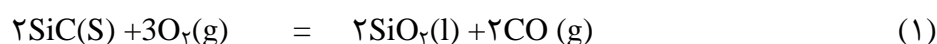
سینترینگ شده است. افزایش در مقدار دانسیته و کاهش در تخلخل با افزودن گرافیت تا ۲/۵ درصد وزنی می‌تواند به دلیل نقش گرافیت در حذف ناخالصی‌ها سطحی بر روی ذرات SiC و HfB₂ و کمک به بهبود تراکم‌پذیری کامپوزیت باشد. افزودن گرافیت تا ۵ درصد وزنی به دلیل فضای باقیمانده بین ورقه‌های گرافیت در اثر آگلومره شدن گرافیت و عدم تراکم‌پذیری مناسب لایه‌های گرافیت سبب کاهش دانسیته و افزایش تخلخل در کامپوزیت شده است.

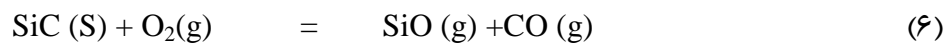
- وجود این آگلومره می‌تواند ناشی از اختلاف دانسیته زیاد HfB₂ ($11/2 \text{ g/cm}^3$ تا $10/5$) و SiC ($3/2 \text{ g/cm}^3$) و عدم اختلاط کاملاً ذرات پودری در فرآیند آسیاب باشد. اختلاف در ضریب انبساط حرارتی دوفازی می‌تواند منجر به ایجاد تنش‌های پسماند فشاری و یا کششی در زمینه دی‌بوریدی و در نهایت ایجاد میکرو ترک‌های ریز شود. با کاهش اندازه ذرات SiC نقش ذرات SiC در قفل کردن مرزدانه‌های HfB₂ و جلوگیری از رشد آن‌ها بیشتر شده و در نتیجه آن ساختار ریزدانه‌تر با خواص مکانیکی بهتری به دست می‌آید. افزودن مقدار بیشتر گرافیت با حذف ناخالصی‌های اکسیدی از رشد دانه‌های HfB₂ جلوگیری کرده و سبب ریز شدن ساختار می‌شود. در تصاویر SEM مشاهده می‌شود، تشکیل گردنه بین ذرات در نمونه‌ها مشهود بوده که سبب تسریع در فرآیند تراکم‌پذیری می‌شود به کارگیری فشار ۴۰ MPa در دمای بالا حین فرآیند SPS می‌تواند سبب تغییر شکل پلاستیک دانه‌های HfB₂ شود. افزودن ذرات SiC در کامپوزیت‌های پایه HfB₂ می‌تواند سبب تشکیل فاز مایع بین‌دانه‌ای در حین فرآیند SPS شود. وجود لایه اکسیدی بر روی سطح ذرات غیر اکسیدی (نظیر SiO₂ و B₂O₃) سبب تشکیل فاز شیشه‌ای بوروسیلیکاتی می‌شود. لایه‌های گرافیت در سطح مقطع قابل مشاهده بدین ترتیب می‌توان نتیجه گرفت سینترینگ و تراکم‌پذیری در سیستم HfB₂-SiC-G از نوع غیر واکنشی است. مکانیزم شکست کامپوزیت‌ها ترکیبی از شکست درون‌دانه‌ای و بین‌دانه‌ای است. ذرات برجسته و لبه‌های تیز می‌تواند مربوط به شکست بین‌دانه‌ای باشد که در مرزدانه‌ها اتفاق افتاده است. برخی از مناطق خصوصاً زمانی که سطوح با رشد دانه غیر نرمال با دانه‌های دیگر مقایسه می‌کنیم، سطوح پهن و یکنواختی مشاهده می‌شود که نشان‌دهنده شکست درون‌دانه است.

- با کاهش اندازه ذرات تقویت‌کننده SiC در کامپوزیت‌های دانسیته افزایش و تخلخل کامپوزیت کاهش یافت در نتیجه کاهش اندازه ذرات SiC سختی نمونه‌ها افزایش یافت آزمون سختی با افزایش مقدار گرافیت در کامپوزیت‌ها سختی از ۱۹/۰۴ GPa به ۱۰/۱۶ GPa و سپس به ۶/۱۱ GPa کاهش می‌یابد با توجه به اینکه کامپوزیت حاوی ۲/۵ درصد وزنی

گرافیت دارای چگالی بالایی است اما به دلیل نرمی ذاتی گرافیت سختی کاهش یافته و با افزایش مقدار گرافیت سختی بیشتر می‌شود. عوامل مؤثر در استحکام خمشی مواد اندازه دانه و میران چگالی یا تخلخل است هرچقدر اندازه دانه کوچک‌تر باشد و مقدار چگالی بالاتر باشد، استحکام خمشی کامپوزیت بیشتر است. در نمونه‌های حاوی SiC با اندازه‌های مختلف انتظار می‌رود با کاهش اندازه ذرات تقویت‌کننده و در نتیجه آن کاهش اندازه دانه زمینه و افزایش چگالی استحکام خمشی و افزایش یابد. با کاهش اندازه دانه چقرمگی شکست از طریق ساز کار پل روی ترک با کاهش انرژی ترک در حین اعمال تنش افزایش می‌یابد.

در سطوح لایه اکسیدی دو نوع حباب مشاهده می‌شود. برخی از این حباب‌ها رشد کرده و به سطح رسیده، اما برخی از این حباب‌ها به سطح باز نشده‌اند. به دلیل توزیع غیر همگن و تصادفی ذرات SiC در کامپوزیت mic، لایه شیشه‌ای به صورت موضعی بر روی سطوح کامپوزیت تشکیل شده و در نتیجه آن انتظار می‌رود مقاومت به اکسیداسیون این کامپوزیت کاهش یابد. در سطح لایه اکسیدی کامپوزیت HfB₂-SiC با ذرات SiC میکرون ترک‌هایی مشاهده می‌شود. مشاهده این ترک‌ها می‌تواند به دلیل تخلخل بالا این کامپوزیت و سرعت اکسیداسیون بالاتر آن باشد. دولایه مجزا بر روی سطح کامپوزیت‌ها تشکیل شده است. اولین لایه غنی از Si بوده و لایه دوم مقدار متوسط Si و HfO₂ را دارا است. با کاهش اندازه ذرات SiC و در نتیجه آن تشکیل سریع یک‌لایه اکسیدی نازک‌تر مقاومت به اکسیداسیون کامپوزیت افزایش می‌یابد. با افزایش مقدار گرافیت و سوختن گرافیت حین فرایند اکسیداسیون در دمای ۵۰۰°C و تشکیل کانال‌های جدید برای ورود اکسیژن بیشتر به کامپوزیت سرعت اکسیداسیون نیز افزایش می‌یابد. در نتیجه آن مقاومت به اکسیداسیون کامپوزیت با افزودن گرافیت کاهش می‌یابد. در کامپوزیت mic در مقایسه sub و nano حاوی ذرات ریز SiC با توزیع یکنواخت و توزیع ذرات بزرگ SiC با توزیع تصادفی و غیریکنواخت لایه شیشه‌ای به طور موضعی بر روی سطح تشکیل شده و در نتیجه اکسیداسیون سریع‌تر این کامپوزیت مقاومت به اکسیداسیون پایین‌تر مشاهده می‌شود. اکسیداسیون ذرات SiC در طی دو مرحله انجام می‌شود، در مرحله نخست مطابق معادله واکنش (۱) اکسید می‌شود در مرحله دوم از فرآیند اکسیداسیون SiC (واکنش ۶) انجام شده و در نتیجه آن SiO و CO گازی تشکیل می‌شود.





۲-۵ پیشنهاد

در پژوهش‌های آینده پیشنهاد می‌شود به بررسی کامپوزیت‌های ساخته‌شده با استفاده از روش سینترینگ پلاسمای جرقه‌ای و استفاده از مواد دی‌بورید هافنیوم، کاربیدسیلیسیم با درصدهای وزنی ۲۰ و ۸۰ علاوه بر خصوصیات مکانیکی، مقاومت به اکسیداسیون این کامپوزیت‌ها را در دماهای ۱۲۰۰°C تا ۱۶۰۰°C در مدت‌زمان ۵ ساعت بررسی شوند.

- [1] Z. Balak, M. Zakeri, Effect of HfB₂ on microstructure and mechanical properties of ZrB₂-SiC-based composites, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 54 (2016) 127–137. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2015.07.011>.
- [2] F. Monteverde, C. Melandri, S. Guicciardi, Microstructure and mechanical properties of an HfB₂+30vol.% SiC composite consolidated by spark plasma sintering, *Mater. Chem. Phys.* 100 (2006). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2006.02.003>.
- [3] F. Monteverde, Ultra-high temperature HfB₂-SiC ceramics consolidated by hot-pressing and spark plasma sintering, *J. Alloys Compd.* 428 (2007) 197–205. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.01.107>.
- [4] F. Monteverde, A. Bellosi, L. Scatteia, Processing and properties of ultra-high temperature ceramics for space applications, 485 (2008) 415–421. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.08.054>.
- [5] C. Musa, R. Orrù, D. Sciti, L. Silvestroni, G. Cao, Synthesis, consolidation and characterization of monolithic and SiC whiskers reinforced HfB₂ ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 603–614. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.10.004>.
- [6] M. Jaber Zamharir, M. Shahedi Asl, N. Pourmohammadie Vafa, M. Ghassemi Kakroudi, Significance of hot pressing parameters and reinforcement size on densification behavior of ZrB₂-25 vol% SiC UHTCs, *Ceram. Int.* 41 (2015) 6439–6447. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.01.082>.
- [7] M. Jaber Zamharir, M. Shahedi Asl, M. Ghassemi Kakroudi, N. Pourmohammadie Vafa, M. Jaber Zamharir, Significance of hot pressing parameters and reinforcement size on sinterability and mechanical properties of ZrB₂-25 vol% SiC UHTCs, *Ceram. Int.* 41 (2015) 9628–9636. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.04.027>.
- [8] F. Monteverde, A. Bellosi, L. Scatteia, Processing and properties of ultra-high temperature ceramics for space applications, *Mater. Sci. Eng. A.* 485 (2008) 415–421. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.08.054>.
- [9] F. Monteverde, A. Bellosi, Development and characterization of metal-diboride-based composites toughened with ultra-fine SiC particulates, *Solid State Sci.* 7 (2005) 622–630. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2005.02.007>.
- [10] S.Q. Guo, Densification of ZrB₂-based composites and their mechanical and physical properties: A review, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 995–1011. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.11.008>.
- [11] A.L. Chamberlain, W.G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas, High-Strength Zirconium Diboride-Based Ceramics, 1172 (2004) 1170–1172.
- [12] M. Shahedi, M. Ghassemi, B. Nayebi, H. Nasiri, *Int. Journal of Refractory Metals and Hard Materials* Taguchi analysis on the effect of hot pressing parameters on density and hardness of zirconium diboride, *RMHM.* (2014). <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2014.09.006>.

- [13] F.S. Moghanlou, M. Vajdi, A. Motallebzadeh, J. Sha, M. Shokouhimehr, M.S. Asl, *SC, Ceram. Int.* (2019). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.05.344>.
- [14] R. Ghelich, M.R. Jahannama, H. Abdizadeh, F.S. Torknik, M.R. Vaezi, Hafnium diboride nonwoven mats with porosity/morphology tuned via different heat treatments, *Mater. Chem. Phys.* 248 (2020) 122876. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.122876>.
- [15] B. Nayebi, M. Shahedi Asl, M. Ghassemi Kakroudi, M. Shokouhimehr, Temperature dependence of microstructure evolution during hot pressing of ZrB₂-30 vol.% SiC composites, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 54 (2016) 7–13. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2015.06.017>.
- [16] T.H. Squire, J. Marschall, Material property requirements for analysis and design of UHTC components in hypersonic applications, *J. Eur. Ceram. Soc.* 30 (2010) 2239–2251. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.01.026>.
- [17] R. Tu, N. Li, Q. Li, S. Zhang, L. Zhang, T. Goto, Microstructure and mechanical properties of B₄C-HfB₂-SiC ternary eutectic composites prepared by arc melting, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 959–966. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.11.044>.
- [18] Fei peng, F. Peng, Pressureless sintering and oxidation resistance of ZrB₂ based ceramic composites, P.H.D Thesis, Georgia institute, 2009., (2009) 98.
- [19] H.J. Brown-Shaklee, W.G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas, Densification behavior and microstructure evolution of hot-pressed HfB₂, *J. Am. Ceram. Soc.* 94 (2011) 49–58. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.04063.x>.
- [20] F. Monteverde, Hot pressing of hafnium diboride aided by different sinter additives, *J. Mater. Sci.* 43 (2008) 1002–1007. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-2247-9>.
- [21] M. Brochu, B.D. Gauntt, L. Boyer, R.E. Loehman, Pressureless reactive sintering of ZrB₂ ceramic, *J. Eur. Ceram. Soc.* 29 (2009) 1493–1499. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2008.08.032>.
- [22] J. Lin, X. Zhang, W. Han, Comparison of ZrB₂-ZrO₂ ceramics prepared by hot pressing and pressureless sintering, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 35 (2012) 102–107. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.04.007>.
- [23] M.P. Teague, Scholars ' Mine Modeling and measurement of thermal residual stresses and isotope effects on thermo physical properties of ZrB₂-SiC ceramics, 2008.
- [24] B. Basu, *Advanced Structural Ceramics*, Publ. by John Wiley Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. Publ. simultaneously Canada. No. (2011).
- [25] J.L. Watts, Scholars ' Mine Stress measurement and development of zirconium diboride- silicon carbide ceramics, (2011).
- [26] N. Gupta, A. Mukhopadhyay, K. Pavani, B. Basu, Spark plasma sintering of novel ZrB₂-SiC-TiSi₂ composites with better mechanical properties, *Mater. Sci. Eng. A.* 534 (2012) 111–118. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.11.048>.

- [27] W.M. Guo, J. Vleugels, G.J. Zhang, P.L. Wang, O. Van der Biest, Effect of heating rate on densification, microstructure and strength of spark plasma sintered ZrB₂-based ceramics, *Scr. Mater.* 62 (2010) 802–805. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.02.002>.
- [28] M. Ikegami, S. Guo, Y. Kagawa, Densification behavior and microstructure of spark plasma sintered ZrB₂-based composites with SiC particles, *Ceram. Int.* 38 (2012) 769–774. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.08.003>.
- [29] S. Guo, Y. Kagawa, T. Nishimura, H. Tanaka, Elastic properties of spark plasma sintered (SPSed) ZrB₂-ZrC-SiC composites, *Ceram. Int.* 34 (2008) 1811–1817. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2007.06.010>.
- [30] A. Snyder, D. Quach, J.R. Groza, T. Fisher, S. Hodson, L.A. Stanciu, Spark Plasma Sintering of ZrB₂-SiC-ZrC ultra-high temperature ceramics at 1800°C, *Mater. Sci. Eng. A.* 528 (2011) 6079–6082. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.04.026>.
- [31] Z.A. Munir, U. Anselmi-Tamburini, M. Ohyanagi, The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: A review of the spark plasma sintering method, *J. Mater. Sci.* 41 (2006) 763–777. <https://doi.org/10.1007/s10853-006-6555-2>.
- [32] SPARK PLASMA SINTERING OF SILICON, M.-W.C.N.A.G.R.Z.D.C.C. CARBIDE, By, No Title 39–37 (2012) 66. ענף הקיורוי: תמונת מצב, עלון הנוטע.
- [33] T.A. Faculty, G.T. Van Laningham, I.P. Fulfillment, Oxidation Resistance , Thermal Conductivity , and Spectral Emittance of Fully Dense Zirconium Diboride With Silicon Carbide and Tantalum Diboride Additives, (2012).
- [34] S. Guo, K. Naito, Y. Kagawa, Mechanical and physical behaviors of short pitch-based carbon fiber-reinforced HfB₂-SiC matrix composites, *Ceram. Int.* 39 (2013) 1567–1574. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.07.108>.
- [35] E. Zapata-Solvas, D. Gómez-García, A. Domínguez-Rodríguez, W.E. Lee, High temperature creep of 20 vol%. SiC-HfB₂ UHTCs up to 2000 °C and the effect of La₂O₃ addition, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 47–56. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.08.028>.
- [36] D.W. Ni, J.X. Liu, G.J. Zhang, Pressureless sintering of HfB₂-SiC ceramics doped with WC, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 3627–3635. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.05.001>.
- [37] L. Weng, X. Zhang, J. Han, W. Han, C. Hong, The effect of B₄C on the microstructure and thermo-mechanical properties of HfB₂-based ceramics, *J. Alloys Compd.* 473 (2009) 314–318. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.05.093>.
- [38] D.W. Ni, J.X. Liu, G.J. Zhang, Microstructure refinement and mechanical properties improvement of HfB₂-SiC composites with the incorporation of HfC, *J. Eur. Ceram. Soc.* 32 (2012) 2557–2563. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.02.017>.
- [39] E. Zapata-Solvas, D.D. Jayaseelan, H.T. Lin, P. Brown, W.E. Lee, Mechanical

- properties of ZrB₂- and HfB₂-based ultra-high temperature ceramics fabricated by spark plasma sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.* 33 (2013) 1373–1386. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.12.009>.
- [40] Y. Yuan, J.X. Liu, G.J. Zhang, Effect of HfC and SiC on microstructure and mechanical properties of HfB₂-based ceramics, *Ceram. Int.* 42 (2016) 7861–7867. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.067>.
- [41] F. Monteverde, The thermal stability in air of hot-pressed diboride matrix composites for uses at ultra-high temperatures, *Corros. Sci.* 47 (2005) 2020–2033. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.09.019>.
- [42] F. Monteverde, Progress in the fabrication of ultra-high-temperature ceramics: "In situ" synthesis, microstructure and properties of a reactive hot-pressed HfB₂-SiC composite, *Compos. Sci. Technol.* 65 (2005) 1869–1879. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.04.003>.
- [43] F. Monteverde, A. Bellosi, The resistance to oxidation of an HfB₂-SiC composite, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25 (2005) 1025–1031. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2004.05.009>.
- [44] R. Licheri, R. Orrù, C. Musa, A.M. Locci, G. Cao, Consolidation via spark plasma sintering of HfB₂/SiC and HfB₂/HfC/SiC composite powders obtained by self-propagating high-temperature synthesis, *J. Alloys Compd.* 478 (2009) 572–578. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.11.092>.
- [45] H. Wang, S.H. Lee, L. Feng, HfB₂-SiC composite prepared by reactive spark plasma sintering, *Ceram. Int.* 40 (2014) 11009–11013. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.03.107>.
- [46] J.X. Liu, G.J. Zhang, F.F. Xu, W.W. Wu, H.T. Liu, Y. Sakka, T. Nishimura, T.S. Suzuki, D.W. Ni, J. Zou, Densification, microstructure evolution and mechanical properties of WC doped HfB₂-SiC ceramics, *J. Eur. Ceram. Soc.* 35 (2015) 2707–2714. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.04.009>.
- [47] D. Bannykh, A. Utkin, N. Baklanova, Effect of chromium additive on sintering and oxidation behavior of HfB₂-SiC ceramics, *Ceram. Int.* 44 (2018) 12451–12457. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.04.035>.
- [48] C. Piriou, O. Rapaud, S. Foucaud, L. Charpentier, M. Balat-Pichelin, M. Colas, Sintering and oxidation behavior of HfB₂-SiC composites from 0 to 30 vol% SiC between 1450 and 1800 K, *Ceram. Int.* 45 (2019) 1846–1856. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.10.075>.
- [49] A. Nisar, M.M. Khan, S. Bajpai, K. Balani, Processing, microstructure and mechanical properties of HfB₂-ZrB₂-SiC composites: Effect of B₄C and carbon nanotube reinforcements, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 81 (2019) 111–118. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2019.02.014>.
- [50] L. Weng, W. Han, X. Li, C. Hong, High temperature thermo-physical properties and thermal shock behavior of metal-diborides-based composites, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 28 (2010) 459–465. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2010.02.005>.

- [51] M. Mallik, K.K. Ray, R. Mitra, Oxidation behavior of hot pressed ZrB₂-SiC and HfB₂-SiC composites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 31 (2011) 199–215. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2010.08.018>.
- [52] S. Guo, T. Liu, D.H. Ping, T. Nishimura, Enhanced high-temperature strength of HfB₂-SiC composite up to 1600°C, *J. Eur. Ceram. Soc.* 38 (2018) 1152–1157. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.12.040>.
- [53] M. Shahriari, M. Zakeri, M. Razavi, M.R. Rahimpour, Investigation on microstructure and mechanical properties of HfB₂-SiC-HfC ternary system with different HfC content prepared by spark plasma sintering, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 93 (2020) 105350. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2020.105350>.
- [54] S.M. Emami, E. Salahi, M. Zakeri, S.A. Tayebifard, Effect of composition on spark plasma sintering of ZrB₂-SiC-ZrC nanocomposite synthesized by MASPSyn, *Ceram. Int.* 43 (2017) 111–115. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.09.118>.
- [55] P.A. Molinari, Production of a nanostructured copper by Spark Plasma Sintering Saliou Diouf Production of a nanostructured copper by Spark Plasma Sintering Saliou Diouf Tutor :, 2013.
- [56] E. Ghasali, A. Pakseresht, F. Safari-kooshali, M. Agheli, T. Ebadzadeh, Investigation on microstructure and mechanical behavior of Al-ZrB₂ composite prepared by microwave and spark plasma sintering, *Mater. Sci. Eng. A.* 627 (2015) 27–30. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.12.096>.
- [57] H.R. Baharvandi, S. Mashayekh, Effects of SiC content on the densification, microstructure, and mechanical properties of HfB₂-SiC composites, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 17 (2020) 449–458. <https://doi.org/10.1111/ijac.13323>.
- [58] J. M. Cisneros Herreros, G. Peñalva Moreno, Influence of sintering temperature, SiC particle size and Y₂O₃ addition on the densification, microstructure and oxidation resistance of ZrB₂-SiC ceramics Z., *GEF Bull. Biosci.* 1 (2010) 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.medcli.2020.12.040>.
- [59] V. Zamora, M. Nygren, F. Guiberteau, A.L. Ortiz, Effect of graphite addition on the spark-plasma sinterability of ZrB₂ and ZrB₂ - SiC ultra-high-temperature ceramics, *Ceram. Int.* 40 (2014) 11457–11464. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2014.03.130>.
- [60] M. Mashhadi, H. Khaksari, S. Safi, Pressureless sintering behavior and mechanical properties of ZrB₂ - SiC composites : effect of SiC content and particle size, *Integr. Med. Res.* (2015) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2015.02.004>.
- [61] N.P. Vafa, M.G. Kakroudi, M.S. Asl, Advantages and disadvantages of graphite addition on the characteristics of hot-pressed ZrB₂-SiC composites, *Ceram. Int.* (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.086>.
- [62] M. Shahedi Asl, Y. Pazhouhanfar, A. Sabahi Namini, S. Shaddel, M. Fattahi, M. Mohammadi, Role of graphite nano-flakes on the characteristics of ZrB₂-based composites reinforced with SiC whiskers, *Diam. Relat. Mater.* 105 (2020) 107786. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107786>.

- [63] S. Ghadami, E. Taheri-Nassaj, H.R. Baharvandi, Novel HfB₂-SiC-MoSi₂ composites by reactive spark plasma sintering, *J. Alloys Compd.* 809 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.151705>.
- [64] M. Jaberi Zamharir, M. Shahedi Asl, N. Pourmohammadie Vafa, M. Ghassemi Kakroudi, Significance of hot pressing parameters and reinforcement size on densification behavior of ZrB₂-25 vol% SiC UHTCs, *Ceram. Int.* 41 (2015) 6439–6447. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.01.082>.
- [65] F. Monteverde, Beneficial effects of an ultra-fine α -SiC incorporation on the sinterability and mechanical properties of ZrB₂, *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 82 (2006) 329–337. <https://doi.org/10.1007/s00339-005-3327-9>.
- [66] S.S. Hwang, A.L. Vasiliev, N.P. Padture, Improved processing and oxidation-resistance of ZrB₂ ultra-high temperature ceramics containing SiC nanodispersoids, *Mater. Sci. Eng. A.* 464 (2007) 216–224. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.03.002>.
- [67] Z. Wang, S. Wang, X. Zhang, P. Hu, W. Han, C. Hong, Effect of graphite flake on microstructure as well as mechanical properties and thermal shock resistance of ZrB₂-SiC matrix ultrahigh temperature ceramics, *J. Alloys Compd.* 484 (2009) 390–394. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.04.109>.
- [68] S. Ghadami, E. Taheri-nassaj, H.R. Baharvandi, F. Ghadami, Effect of in situ SiC and MoSi₂ phases on the oxidation behavior of HfB₂ - based composites, 46 (2020) 20299–20305. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.05.116>.
- [69] P. Wang, H. Li, J. Sun, R. Yuan, L. Zhang, Y. Zhang, T. Li, Surface & Coatings Technology The effect of HfB₂ content on the oxidation and thermal shock resistance of SiC coating, 339 (2018) 124–131. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.02.029>.
- [70] H. Jin, S. Meng, X. Zhang, Q. Zeng, J. Niu, Journal of the European Ceramic Society Effects of oxidation temperature, time, and ambient pressure on the oxidation of ZrB₂ - SiC - graphite composites in atomic oxygen, *J. Eur. Ceram. Soc.* 36 (2016) 1855–1861. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.040>.
- [71] R. Hassan, R. Kundu, K. Balani, Oxidation behaviour of coarse and fine SiC reinforced ZrB₂ at re-entry and atmospheric oxygen pressures, 46 (2020) 11056–11065. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.01.125>.
- [72] E. Neubauer, M. Kitzmantel, Influence of sintering temperature, SiC particle size and Y₂O₃ addition on the densification, microstructure and oxidation resistance of ZrB₂-SiC ceramics, (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.12.028>.
- [73] X. Ren, H. Mo, W. Wang, P. Feng, L. Guo, Z. Li, Ultrahigh temperature ceramic HfB₂-SiC coating by liquid phase sintering method to protect carbon materials from oxidation, *Mater. Chem. Phys.* (2018). <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2018.07.018>.
- [74] S. Mashayekh, H.R. Baharvandi, Effects of SiC or MoSi₂ second phase on the oxide layers structure of HfB₂-based composites, *Ceram. Int.* 43 (2017) 15053–15059. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.08.031>.

Abstract:

Ceramic borides, carbides and nitrides are known for their high melting point, hardness, chemical neutrality, and relatively good oxidation resistance in unsuitable environments. This family of ceramics is called Ultra High Temperature Ceramics (UHTC). Some initial works were funded by the Air Force Materials Laboratory (AFML) in the early 1960s under a research program. These materials were tested to solve structural problems at high temperatures. This has led to the development of high-maneuverability supersonic fighters. In the meantime, NASA also conducted research on High Temperature materials to meet their needs. Many papers have addressed the relatively good oxidation resistance of diboride refractory compounds compared to other intermetallic refractory compounds. Hafnium diboride and zirconium diboride have been identified as the most suitable choices of the diboride transition metals for high temperature applications such as missile warheads, sharp guiding edges, blades and similar objectives for use in supersonic fighters or their future generations. The current paper has used hafnium diboride for its unique properties compared to other materials. First, Hafnium diboride powder particles were ground with 80% (*as weight percent*) with 20% (*as weight percent*) silicon carbide in different grain sizes (microns, submicron, Nano) and in a separate sample by adding graphite with 2.5% and 5% (*as weight percent*) into a mixture of hafnium diboride and silicon carbide. Then, SPS process was sintered at 1900°C at 40 MPa for 15 minutes. Density tests, XRD identification, mechanical properties and oxidation resistance were investigated, following the sample preparation. The analysis presented in Chapter 4 indicates that grain size and graphite addition play an important role in the sintering behavior and relative density of the samples and also strongly affect the mechanical properties and oxidation behavior. Analysis shows that the relative density increased from 98.5 to 99.84 with finer grains, but with the addition of graphite up to 5% (*as weight percent*), the density decreased significantly. The presence of grain size in the structure increases the hardness from 19.04 GPa to 24.28 GPa. Also, the presence of graphite up to 5% (*as weight percent*) in the structure reduces the hardness by 75%. Although the presence of silicon carbide particles increases the oxidation improvement, but it was found that the grain size can be an effective parameter in improving the oxidation resistance.

Keywords: Ultra High Temperature Ceramics, Spark Plasma Sintering,, Hafnium Diboride, Silicon Carbide



Shahrood University of Technology

Faculty of Chemical and Materials Engineering

M.Sc. Thesis in Ceramic Engineering

**The effect of SiC addition on
microstructure and sintering
properties of HfB₂ based ultra-high
temperature composite.**

By: Mohammad Sakvand

Supervisor:

Dr. Maryam Shojaie baha abad

Advisor:

Dr. Leyla nikzad

June,2021