

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ



دانشکده مهندسی شیمی و مواد

پایان نامه کارشناسی ارشد مهندسی مواد گرایش سرامیک

اثر افزودن عناصر نادر خاکی بر مقاومت اکسیداسیون کامپوزیت HfB_2-SiC

نگارنده: یونس حنیفه

اساتید راهنما:

دکتر مریم شجاعی بهاء آباد

دکتر محمدجعفر مولایی

بهمن ۱۴۰۰

در این صفحه صورت جلسه دفاع را قرار دهید. لازم است پس از صحافی این صفحه مجدداً توسط دانشکده مهر گردد و استاد راهنما با امضای خود اصلاحات پایان نامه را تایید کند.

تقدیم اثر

تقدیم بہ پدر و مادر عزیز تر از جانم کہ ہموارہ ہمراہ و پشیمان اینجانب بودند و دانی عزیزم جناب آقای مسعود صفی خانی کہ ہمیشہ ہمراہ و پشیمان من بودند و ہمہ عزیزانی کہ ہمیشہ موجب دلگرمی من شدند.

شکر و قدردانی

شکرشایان نثار ایزدمنان که توفیق را رفیق را هم ساخت تا این پایان نامه را به پایان برسانم. از استاد فاضل و اندیشمند سرکار

خانم دکتر مریم شجاع بهاء آباد و آقای دکتر مولایی به عنوان استاد راهنما که همواره بخارنده را مورد لطف و محبت خود قرار داده اند، کمال

شکر را دارم. سپاس مخصوص خداوند مهربان که به انسان توانایی و دانایی بخشید تا به ندکانش شفقت ورزد، مهربانی کند و در حل

مشکلاتشان یاری شان نماید. از راحت خویش بگذرد و آسایش هم نوعان را مقدم دارد، با او معامله کند و در این خلوص انباز نکیرد و

خوش باشد که پروردگار سمیع و بصیر است و در نهایت تقدیر و شکر را از پروردگار عزیزم که خداوند کارزینی من هستند را دارم.

تهدنامه

اینجانب یونس حنیفه دانشجوی دوره کارشناسی ارشد رشته مهندسی مواد-سرامیک دانشکده مهندسی شیمی و مواد دانشگاه صنعتی شاهرود نویسنده پایان‌نامه اثر افزودن عناصر نادر خاکی بر مقاومت اکسیداسیون کامپوزیت $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ تحت راهنمایی خانم دکتر شجاعی بهاء‌آباد متعهد می‌شوم.

- تحقیقات در این پایان‌نامه توسط اینجانب 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 پایان‌نامه 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 می‌باشد و مقالات مستخرج با نام «دانشگاه صنعتی شاهرود» و یا «Shahrood University of Technology» به چاپ خواهد رسید.
- حقوق معنوی تمام افرادی که در به دست آمدن نتایج اصلی پایان‌نامه تأثیرگذار بوده اند در مقالات مستخرج از پایان‌نامه رعایت می‌گردد.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، در مواردی که از موجود زنده (یا بافتهای آنها) استفاده شده است ضوابط و اصول اخلاقی رعایت شده است.
- در کلیه مراحل انجام این پایان‌نامه، 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 رایانه ای، نرم افزارها و تجهیزات ساخته شده است.) متعلق به دانشگاه صنعتی شاهرود می‌باشد. این مطلب باید به نحو مقتضی در تولیدات علمی مربوطه ذکر شود. استفاده از اطلاعات و نتایج موجود در پایان‌نامه بدون ذکر مرجع مجاز نمی‌باشد.

چکیده

در خانواده سرامیک‌های بسیار دما بالا، ترکیباتی مانند HfB_2 دارای ترکیب منحصر به فردی از خواص مکانیکی و فیزیکی مقاومت به شوک حرارتی بالا می‌باشند؛ بنابراین موادی از این قبیل گزینه‌های جذابی برای سازه‌های دما بالا (بالای 2000°C) می‌باشند. مشکلی که معمولاً در تولید قطعات صنعتی از این ترکیبات وجود دارد، دمای سینتر بالای آن می‌باشد. به همین دلیل از ترکیبات اکسیدی یا کاربیدی دیگری به عنوان کمک سینتر استفاده می‌شود. در این پژوهش تلاش شده است تا از SiC به عنوان فاز دوم تقویت کننده و کمک سینتر در تولید قطعات HfB_2 به روش SPS بهره گرفته شود. به منظور بررسی بیشتر، نمونه‌هایی حاوی ۲۰ درصد حجمی SiC و مقادیر مختلف Nd_2O_3 (صفر، ۱، ۲ و ۳ درصد وزنی) در دمای 1900°C و به مدت ۱۵ دقیقه سینتر شدند. در این پژوهش از آزمون‌های XRD، آنالیز عنصری EDS، میکروسکوپ الکترونی عبوری (SEM) به منظور مطالعه ریزساختار، فازها و عناصر موجود در نمونه‌ها استفاده شد. به منظور بررسی دانسیته نمونه‌ها از آزمون ارشمیدس استفاده شد. در نهایت نمونه‌ها به مدت ۳۲ ساعت در دمای 1400°C در محیط اکسیدکننده قرار داده شد و مطالعه شدند. نتایج نشان داد بهترین دانسیته، سختی، استحکام خمشی برای نمونه حاوی ۲ درصد وزنی Nd_2O_3 حاصل شد. همچنین نتایج مطالعه نمونه‌های اکسید شده نیز نشان داد بهترین مقاومت در برابر اکسیداسیون نیز برای نمونه حاوی ۲ درصد وزنی Nd_2O_3 حاصل شده است. همچنین مکانیزم مقاومت این کامپوزیت در برابر اکسیداسیون نیز تشکیل لایه اکسیدی حاوی سه فاز HfO_2 و HfSiO_4 و SiO_2 می‌باشد.

کلیدواژه: $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ ، دیرگداز، تقویت کننده، سختی، مقاومت در برابر اکسیداسیون، لایه شیشه‌ای.

لیست مقالات مستخرج از پایان نامه

-۱

-۲

-۳

فهرست مطالب

ج	فهرست جداول
د	فهرست اشکال
۱	فصل ۱: مقدمه ای بر پژوهش
۲	۱-۱ مقدمه
۵	فصل ۲ مروری بر منابع مطالعاتی
۶	۲-۱ سرامیک‌های بسیار دما بالا
۸	۲-۲ هافنیوم دی‌بورید
۹	۲-۲-۱ ساختار هافنیوم دی‌بورید
۱۰	۲-۲-۲ کاربردهای هافنیوم دی‌بورید
۱۰	۲-۲-۳ تهیه هافنیوم دی‌بورید
۱۰	۲-۲-۴ تاریخچه تفجوشی با جرقه پلاسما (SPS)
۱۱	۲-۲-۵ مکانیزم فرآیند SPS
۱۳	۲-۲-۶ پرس گرم
۱۴	۲-۳ مطالعات انجام‌شده روی سرامیک پایه هافنیوم دی‌بورید
۳۵	فصل ۳: مواد و روش‌ها
۳۶	۳-۱ مراحل انجام پژوهش
۳۷	۳-۲ مواد اولیه
۳۸	۳-۳ روش ساخت
۳۸	۳-۳-۱ مخلوط کردن مواد اولیه:
۳۸	۳-۳-۲ پرس و سینتر نمونه‌ها

- ۳-۳-۳ تمیز کردن سطح نمونه ۴۰
- ۳-۳-۴ برش نمونه‌ها ۴۰
- ۳-۴ آزمون‌ها ۴۰
- ۳-۴-۱ آزمون دانسیته ۴۰
- ۳-۴-۲ آزمون سختی ۴۱
- ۳-۴-۳ آزمون استحکام خمشی ۴۲
- ۳-۴-۴ آزمون اکسیداسیون در کوره ۴۲
- ۳-۴-۵ آزمون پراش اشعه ایکس ۴۳
- ۳-۴-۶ بررسی ریزساختار با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ۴۳

فصل ۴ نتایج و بحث ۴۵

- ۴-۱ تراکم پذیری کامپوزیت‌ها ۴۶
- ۴-۲ دانسیته نمونه‌ها ۴۹
- ۴-۳ تحلیل فازها ۵۰
- ۴-۴ بررسی ریزساختار و سطح شکست کامپوزیت‌ها ۵۰
- ۴-۵ بررسی خواص مکانیکی کامپوزیت‌ها ۵۵
- ۴-۶ آزمون اکسیداسیون ۵۸

فصل ۵: نتایج و پیشنهادها ۷۱

- ۵-۱ نتایج: ۷۲
- ۵-۲ پیشنهادها ۷۳

مراجع ۷۴

فهرست جداول

جدول ۳-۱ ترکیب شیمیایی نمونه‌های آماده شده برای سینتر ۳۸

جدول ۴-۱ مقادیر تخلخل و دانسیته نمونه‌ها ۴۹

فهرست اشکال

- شکل ۱-۲ دمای ذوب سرامیک‌های دما بالا [۳]. ۷
- شکل ۲-۲ مقایسه چگالی UHTCs و سایر مواد بر حسب نقطه ذوب آن‌ها [۴]. ۷
- شکل ۱-۳ مراحل انجام پژوهش ۳۶
- شکل ۲-۳ تصویر میکروسکوپ الکترونی پودرها به ترتیب الف) دیبورید هافنیوم ب) کاربید سیلیسیم ج) اکسید نئودیمیم استفاده شده در این پژوهش. ۳۷
- شکل ۳-۳ تصویری از قالب گرافیتی استفاده شده. ۳۹
- شکل ۳-۴ تصویری از نمونه سینتر شده به روش SPS ۳۹
- شکل ۳-۵ مشخصات نمونه آماده شده برای آزمون خمش. ۴۲
- شکل ۱-۴ نمودار دما-زمان-جابجایی نمونه Nd_0 ۴۶
- شکل ۲-۴ نمودار دما-زمان-جابجایی نمونه Nd_1 ۴۶
- شکل ۳-۴ نمودار دما-زمان-جابجایی نمونه Nd_2 ۴۷
- شکل ۴-۴ نمودار دما-زمان-جابجایی نمونه Nd_3 ۴۷
- شکل ۴-۵ آنالیز فازی نمونه‌های حاوی مقادیر مختلف افزودنی Nd_2O_3 ۵۰
- شکل ۴-۶ SEM کامپوزیت‌های حاوی مقادیر مختلف Nd_2O_3 الف) Nd_0 ب) Nd_1 ج) Nd_3 ۵۱
- شکل ۴-۷ تصاویر SEM سطح شکست کامپوزیت‌ها HfB_2-SiC الف) Nd_0 ب) Nd_1 ج) Nd_2 د) Nd_3 ۵۲
- شکل ۴-۸ تصاویر SEM سطح شکست کامپوزیت‌ها HfB_2-SiC الف) Nd_0 ب) Nd_1 ج) Nd_2 د) Nd_3 ۵۴
- شکل ۴-۹ نمودار تغییرات آزمون‌های مکانیکی. ۵۵
- شکل ۴-۱۰ نحوه رشد ترک در کامپوزیت حاوی ۲ درصد وزنی افزودنی Nd_2O_3 و ب) متوقف شدن ترک با برخورد به فاز تقویت کننده. ۵۶
- شکل ۴-۱۱ آنالیز فازی نمونه‌های اکسید شده حاوی مقادیر مختلف Nd_2O_3 به مدت ۳۲ ساعت، دمای $1400^\circ C$ ۵۸
- شکل ۴-۱۲ تصویر SEM به همراه آنالیز EDS از سطح کامپوزیت‌های حاوی مقادیر مختلف افزودنی Nd_2O_3 بعد از اکسیداسیون در دمای $1400^\circ C$ به مدت ۳۲ ساعت. ۶۰
- شکل ۴-۱۳ تصویر SEM به همراه آنالیز EDS از سطح کامپوزیت‌های حاوی مقادیر مختلف افزودنی Nd_2O_3 بعد از اکسیداسیون در دمای $1400^\circ C$ به مدت ۳۲ ساعت. ۶۱
- شکل ۴-۱۴ تصویر SEM و آنالیز EDS سطح مقطع اکسیداسیون کامپوزیت‌های حاوی مقادیر مختلف Nd_2O_3 بعد از اکسیداسیون در دمای $1400^\circ C$ به مدت ۳۲ ساعت. ۶۳

شکل ۴-۱۵ تصویر SEM و آنالیز EDS سطح مقطع اکسیداسیون کامپوزیت‌های حاوی مقادیر مختلف Nd_2O_3 بعد از اکسیداسیون در دمای 1400°C به مدت ۳۲ ساعت. ۶۴

شکل ۴-۱۶ تغییرات انرژی آزاد گیبس با دما برای واکنش‌های احتمالی دما [۳۶]. ۶۵

شکل ۴-۱۷ ضخامت لایه‌های اکسیدی بر روی سطح کامپوزیت‌های حاوی مقادیر مختلف Nd_2O_3 بعد از اکسیداسیون در دمای 1400°C به مدت ۳۲ ساعت. ۶۷

شکل ۴-۱۸ تغییرات وزن کامپوزیت‌های حاوی مقادیر مختلف Nd_2O_3 بعد از اکسیداسیون در دمای 1400°C به مدت ۳۲ ساعت. ۶۷

شکل ۴-۱۹ تصویر SEM و آنالیز EDS از نقاط مختلف سطح شکست بعد از اکسیداسیون در دمای 1400°C به مدت ۳۲ ساعت ۶۹

فصل ۱ : مقدمه ای بر پژوهش

۱-۱ مقدمه

ترکیب‌هایی چون بوریدها، کاربیدها و نیتریدهای فلزهای واسطه گروه چهارم و پنجم جدول تناوبی که دمای ذوب بالای 3000°C دارند، با نام سرامیک‌های فوق دما بالا^۱ (UHTCs) شناخته می‌شوند. در میان خانواده سرامیک‌های بسیار دما بالا، دی‌بوریدهایی چون HfB_2 و ZrB_2 دارای ترکیب منحصربه‌فردی از خواص مکانیکی و فیزیکی چون نقطه ذوب بالا، هدایت الکتریکی و حرارتی بالا، بی‌اثری شیمیایی در مقابل فلزات مذاب و مقاومت به شوک حرارتی بالا می‌باشند؛ بنابراین با وجود این که کاربیدها نوعاً بالاترین نقطه‌های ذوب (بیش از 3500°C) را دارند، اما دی‌بوریدهای HfB_2 و ZrB_2 گزینه‌های جذاب‌تری برای کاربردهای سازه‌ای دما بالا در دماهای بالاتر یا مساوی 2000°C هستند. اولین و بیشترین تحقیقات روی این مواد در دهه ۱۹۶۰ و در صنعت هوافضا انجام گرفته است. ترکیبات دیرگداز دی‌بوریدهای فلزات واسطه گروه چهارم و پنجم دارای خواصی از جمله مقاومت بر اکسیداسیون خوب، هدایت حرارتی و الکتریکی بالا هستند که منجر به استفاده در این صنعت شده است. در بین دی‌بوریدهای فلزات واسطه، دی‌بورید زیرکونیوم و هافنیوم مناسب‌ترین گزینه برای کاربردهای دما بالا همچون پوشش‌های پره توربین، المنت کوره‌ها، الکترودهای دما بالا، موتور راکت‌ها، دماغه‌های تیز و دیگر قطعات در سرعت‌های بالای هواپیما هستند.

به دلیل استفاده‌های مهم این مواد به چندین روش تولید می‌شود: پرس داغ، تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای، تفجوشی بدون فشار و... از روش‌های سنتز این مواد می‌باشند. در بسیاری از پژوهش‌های صورت گرفته این مواد به شکل کامپوزیت در کنار کاربید سیلیسیم هستند. وجود کاربید سیلیسیم موجب ارتقای خواصی بسیاری شده است. افزودن ذرات ریز کاربید سیلیسیم به دی‌بورید زیرکونیوم موجب ارتقای خواصی چون چقرمگی، سختی و استحکام خمشی شده است. همچنین در تحقیقات کمی اثر افزودن عناصر نادر خاکی

¹ Ultra-high temperature ceramics

بر روی خواص مکانیکی این دی‌بوریدها بررسی شده است. از جمله عناصر نادر خاکی می‌توان به ایتیریم و لانتانیوم اشاره کرد.

هدف از این پژوهش بررسی اثر افزودن اکسید نئودیمیم به مقدار صفر، یک، دو و سه درصد وزنی برای بهبود بخشیدن بر مقاومت اکسیداسیون کامپوزیت $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ و همچنین بررسی ریزساختار و خواص مکانیکی این کامپوزیت است. از آنجاکه در کشور ما پژوهش‌هایی در این حیطة کمتر صورت گرفته است، پرداختن به اثر این افزودنی ضروری به نظر می‌رسد.

فصل ۲ مروری بر منابع مطالعاتی

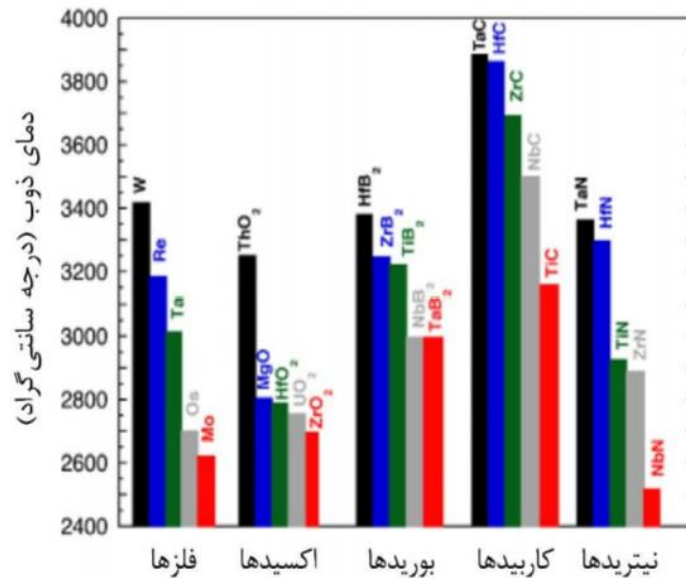
۱-۲ سرامیک‌های بسیار دمابالا

سرامیک‌های غیراکسیدی ضرورتاً شامل کاربیدها، نیتريد‌ها، سیلیسیدها و بوریدها هستند. این ترکیبات شیمیائی تا سال ۱۹۷۰، به‌عنوان موادی در نظر گرفته می‌شدند که دارای نقطه ذوب بالائی هستند. این مواد از لحاظ گرمائی پایدار و همچنین بسیار خنثی هستند. از این نوع مواد ابتدا در صنعت آهن و فولاد یا در صنایع شیمیائی استفاده شد. در طی سه دهه گذشته، توسعه‌ی سریع فرآیندهای جدید سنتز پودر و یا شکل‌دهی قطعات به همراه افزایش آگاهی در زمینه‌ی خواص مکانیکی، گرمائی و الکتریکی موجب شد تا راه استفاده از این مواد در کاربردهایی از جمله مواد زینترشده، الیاف، تک بلورها و پوشش‌ها، افزایش یابد. نیاز به استفاده از سرامیک‌هایی با کارایی بالا برای بخش‌های اقتصادی مختلف (انرژی هسته‌ای، مهندسی مکانیک، هوانوردی و الکترونیک) موجب شد تا نیرومحرکه‌ای در جهت تنوع بخشی به این گروه از مواد ایجاد گردد؛ بنابراین، برای مثال، پودر کاربید سیلیسیم که مدت‌های طولانی به‌عنوان یک ساینده مورد استفاده قرار می‌گرفته است را می‌توان زینتر کرد و به‌عنوان یک جز نیمه‌رسانا یا سرامیکی مورد استفاده قرارداد [۱].

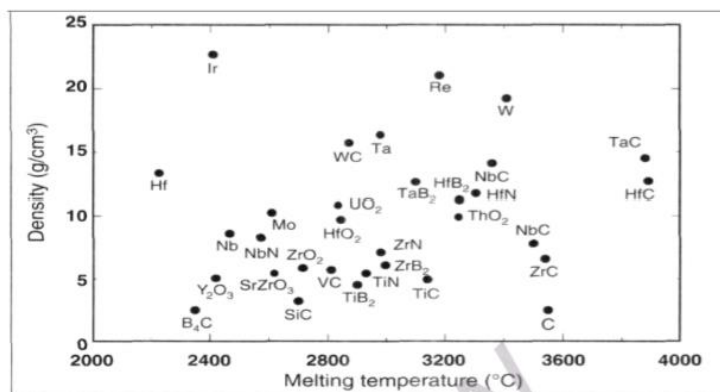
شمار عنصرها یا ترکیب‌هایی که دمای ذوب آنها نزدیک به 3000°C باشد، اندک است و فهرست موادی که دمای ذوب آنها بیش از 3000°C است، شاید به ۱۵ عنصر و یا به ترکیباتی محدود برسد. ترکیب‌هایی چون بوریدها، کاربیدها و نیتريد‌های فلزی واسطه گروه چهارم و پنجم جدول تناوبی که دمای ذوب بالای 3000°C دارند (شکل ۱-۲)، با نام سرامیک‌های بسیار دمابالا شناخته می‌شوند. دی‌بورید هافنیوم از خانواده سرامیک‌های بسیار دمابالا است [۲].

شکل ۲-۲ مقایسه چگالی سرامیک‌های فوق دمابالای مختلف را برحسب نقطه ذوب آنها نشان می‌دهد. کار روی این مواد به علت نیاز به مواد دمابالا برای توسعه هواپیماهای مافوق صوت با دماغه‌های تیز بنیاد نهاده شده است. هر چه شعاع دماغه کاهش یابد، دمای دماغه افزایش می‌یابد و پیش‌بینی می‌شود که بسته به شعاع و مسیر دماغه، دما به 1727°C و 2227°C برسد. به‌عنوان مثال در دماغه‌ای با شعاع ۱

میلی‌متر، دما به 2000°C می‌رسد. تقریباً در همان زمان ناسا برای نیازهای خود روی مواد دمابالا تحقیقات گسترده‌ای انجام داده است. مقاومت به اکسیداسیون خوب و هدایت حرارتی بالای ترکیبات دیرگداز دی‌بوریدی نسبت به ترکیبات دیگر (کاربیدها، نیتريدها)، سبب انجام تحقیقات گسترده‌ای روی دی‌بوریدهای فلزات واسطه گروه V, VI شده است [۳].



شکل ۱-۲ دمای ذوب سرامیک‌های دمابالا [۳].



شکل ۲-۲ مقایسه چگالی و سایر مواد برحسب نقطه ذوب آن‌ها [۴].

۲-۲ هافنیوم دی بورید

هافنیوم دی بورید HfB_2 از جمله سرامیک‌های مهندسی دیرگدازی است که طی سال‌های اخیر، پژوهش‌ها و فعالیت‌های زیادی در این خصوص انجام شده است. دمای ذوب بسیار بالای آن (بالتر از $3200^\circ C$) نشان از خاصیت دیرگدازی آن دارد. سختی بالا، هدایت حرارتی مناسب و مقاومت حرارتی فوق‌العاده آن به دلیل پیوند کووالانسی، خواص فیزیکی، شیمیایی و مکانیکی خوبی را موجب می‌شود [۳].

در زیر به اختصار ویژگی‌های این ماده آورده شده است:

-سرامیک دمابالا

-نقطه ذوب بالا

-هدایت گرمایی عالی

-خواص مکانیکی عالی

-مقاوم به خوردگی شیمیایی

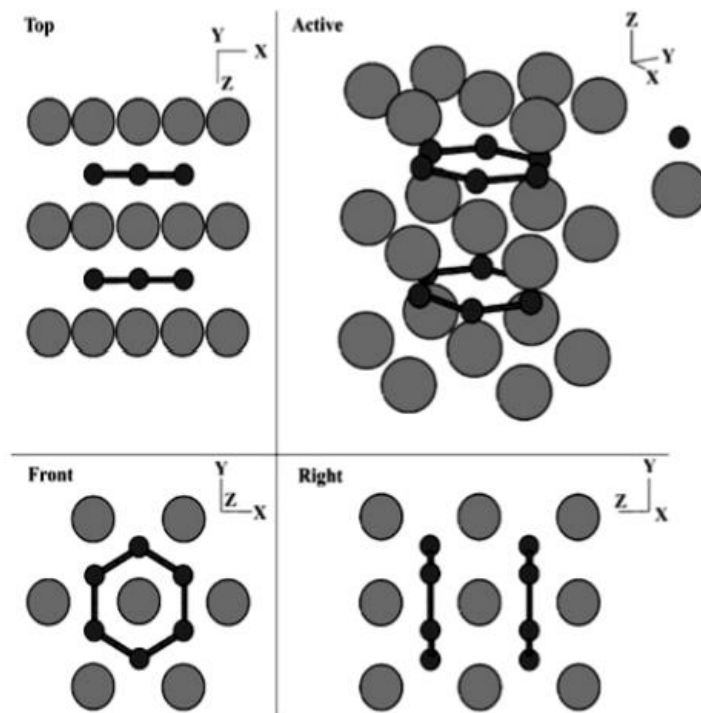
-پایداری بالا

جدول ۱-۲. خواص برجسته HfB_2 [۴].

28^7	سختی (GPa)
۳.۱۳۹	پارامتر شبکه (\AA)
1.04^9	هدایت حرارتی ($W.(m/k)^{-1}$)
$6/3 \times 10^{-6}$	ضریب انبساط حرارتی (k^{-1})
۳۳۸۰	دمای ذوب ($^\circ C$)
9.1×10^6	هدایت الکتریکی (S/m)
49.5^7	ظرفیت حرارتی ($J.(mol/k)^{-1}$)

۲-۲-۱ ساختار هافنیوم دی‌بورید

هافنیوم دی‌بورید یکی از پایدارترین بوریدها است که دارای ساختار هگزاگونال است. ساختار از شبکه‌های دوبعدی اتم‌های بور ساخته شده است و شامل پیوندهای $Hf-Hf, Hf-B_1B-B$ است. ساختار کریستالی این ماده در شکل ۳-۲ نشان داده شده است. هر اتم هافنیوم در هر لایه با ۶ اتم هافنیوم و ۱۲ اتم بور همسایه است [۳].



شکل ۳-۲. ساختار کریستالی هافنیوم دی‌بورید [۳].

۲-۲-۲ کاربردهای هافنیوم دی‌بورید

ترکیب خواص، منجر به کاربرد بسیار هافنیوم دی‌بورید و سرامیک‌های بر پایه آن در صنایع مختلف شده است که از جمله می‌توان به موتورها، الکترودهای دمابالا، اجزای کوره‌ها، وسایل مافوق صوت، محافظ حرارتی برای وسایل نقلیه هوایی، سیستم‌های پیشران هواپیما، صنایع نظامی، بوته‌های ذوب فلزات، پیشرانه موشک و ابزارهای برش اشاره نمود [۵, ۶].

۲-۲-۳ تهیه هافنیوم دی‌بورید

روش‌های مختلفی برای تهیه هافنیوم دی‌بورید وجود دارد. از جمله این روش‌ها می‌توان به تفجوشی با جرقه پلاسما^۱ (SPS) و پرس داغ اشاره کرد. هر کدام از این روش‌ها به‌طور مختصر در پائین شرح داده شدند.

۲-۲-۴ تاریخچه تفجوشی با جرقه پلاسما (SPS)

SPS یکی از فرآیندهای تولید قطعات است که با توجه به رشد روزافزون تکنولوژی، نیاز به قطعات باکیفیت بالا و ساختارهای همگن مورد توجه قرار گرفته است. یکی از مهم‌ترین و شاخص‌ترین مزیت‌های این روش، تولید قطعات با ترکیب‌های مختلف می‌باشد که می‌توان به‌عنوان مثال به تولید قطعات فلزی، سرامیک-فلز، کامپوزیت‌ها و... اشاره کرد.

بر اساس این روش، پودر فلزات، سرامیک‌ها و یا مواد دیگر با اعمال جرقه پلاسما (که با ولتاژ پائین و جریان بسیار بالا توسط جریان مستقیم در یک محفظه گرافیتی ایجاد شده) و فشار یک پرس تفجوشی می‌شوند. تاریخچه این روش را می‌توان به سه بخش تقسیم کرد:

۱- از ابتدای دهه ۳۰ میلادی تا پایان دهه ۷۰ میلادی

۲- از اواسط دهه ۸۰ میلادی تا اوایل دهه ۹۰ میلادی

^۱ Spark plasma sintering

۳- از سال ۱۹۹۵ میلادی تاکنون

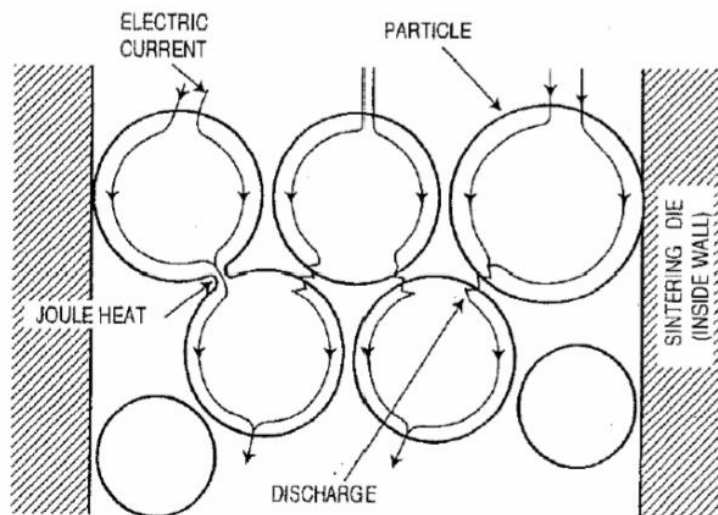
این روش دارای قابلیت بالا در جهت ساخت قطعات باکیفیت و در زمان بسیار کمتر نسبت به دیگر روش‌ها می‌باشد. استفاده از این فرآیند، امکان ساخت قطعات با استحکام و خواص مکانیکی بالا را فراهم می‌سازد.

این فن‌آوری در زمینه‌های گوناگونی از جمله هوا-فضا، نظامی، مهندسی پزشکی، صنایع الکترونیک، نفت و گاز، ساخت پره‌های توربین و بسیاری دیگر از صنایع کاربرد دارد. با توجه به فن‌آوری بالا و کاربردی بودن این روش در صنایع حساس نظامی و هوایی تحقیقات بسیاری در کشورهای بر روی این روش در حال انجام است [۷].

۲-۲-۵ مکانیزم فرآیند SPS

این روش متراکم‌شدن از طریق ترکیب پلاسمای تولیدی، حرارت دادن مقاومتی و کاربرد فشار انجام می‌گیرد. فرآیند متراکم‌شدن به این روش شامل دو مرحله است. مرحله اول شامل فعال‌سازی اولیه از طریق به‌کارگیری ولتاژ نوسانی می‌باشد و مرحله بعدی گرمایش و متراکم‌شدن از طریق حرارت مقاومتی ناشی از جریان مستقیم است (شکل ۲-۴). این دو مرحله معمولاً به‌طور هم‌زمان انجام می‌گیرد. اعمال مستقیم این ولتاژ نوسانی به ذرات پودر باعث ایجاد تخلیه بار میکرونی در شکاف‌های موجود در بین ذرات و تولید پلازما می‌شود. تخلیه بار معمولاً با به‌کارگیری ولتاژ پایین (تقریباً ۱۰ ولت) و ۶۰۰-۱۰۰۰ آمپر حاصل می‌شود. برخورد پلازما باعث شده که فیلم اکسیدی ناخالصی و گاز جذب‌شده در روی سطح ذره تبخیر گردد. ذرات پودر رسانا اساساً به خاطر اثر ژول گرم می‌شوند و برای ذرات پودر غیر رسانا گرمایش از طریق انتقال حرارت از قالب و پیستون‌ها حاصل می‌گردد. به‌طور متداول قالب و پیستون‌های گرافیتی مورد استفاده قرار می‌گیرد که در اثر مقاومت الکتریکی گرافیت سریعاً گرم می‌گردد. هم‌زمان سطوح ذرات در اثر اعمال فشار کرنش می‌یابند و حرارت داده می‌شوند که باعث نفوذ حرارت در قسمت‌های در تماس بین ذرات می‌شود. نفوذ به‌وسیله میدان الکتریکی تقویت می‌شود و باعث می‌شود تفجوشی در

ظرف چند دقیقه مؤثر انجام شود. در نتیجه رشد کریستال اتفاق نمی‌افتد. بسیاری از مواد می‌توانند به وسیله این روش متراکم شوند. به دلیل دمای پائین تفجوشی و مدت زمان بیشتر، تفجوشی کوتاه‌تر، رشد دانه به تاخیر افتاده و منجر به ریزساختار ظریف‌تر می‌شود و در نتیجه خواص مکانیکی بهتری (استحکام خمشی و چقرمگی شکست) به علت متراکم‌شدن کامل و عدم حضور تخلخل‌ها حاصل می‌گردد. [۸]



شکل ۲-۴. طرح نمادین نحوه هدایت جریان در پودر [۸].

۲-۲-۶ پرس گرم

پرس گرم یک فرآیند فشرده‌سازی سنتی است که هم‌زمان با گرمایش ماده در دمای بالا (بالای دمای تبلور مجدد)، فشار نیز وارد می‌شود. طرح‌واره فرآیند و یک نمونه واقعی از دستگاه پرس گرم در شکل ۲-۵ به نمایش درآمده است. پرس گرم با فرآیند متالورژی پودر یکسان نیست زیرا در پرس گرم، فشار و گرما هم‌زمان به کار گرفته می‌شوند ولی در متالورژی پودر، کاربرد گرما مستقل از چرخه فشار است. پودر سرامیک درون یک قالب ریخته می‌شود و در فشار ۱۰ تا ۵۰ مگا پاسکال و بازه دمایی ۱۰۰۰ تا ۲۲۰۰ °C به مدت چند دقیقه تا چند ساعت فشرده می‌گردد تا یک سرامیک چگال به دست آید. بدین روش، ساخت کامپوزیت‌های سرامیکی با ۱۰۰ درصد چگالی نظری شدنی است و چگالی این مواد، اغلب به بیش از ۹۵ درصد چگالی نظری می‌رسد. هم‌افزایی فشار و دمای بالا، چینش دوباره ذرات را در پی دارد، سیلان موم‌سان را ممکن می‌سازد و با زدودن تخلخل‌ها (با به‌کارگیری فشار بالا) در خلاء یا اتمسفر خنثی به تفجوشی سرامیک می‌انجامد. یکی از دشواری‌های این فرآیند، برگزیدن قالبی است که در دما و فشار بالا تاب بیاورد، بی‌آنکه با ماده سرامیکی واکنش‌پذیری داشته باشد. در بیشتر موارد، گرافیت به‌عنوان ماده قالب به‌کاربرده می‌شود، زیرا از چنین ویژگی‌هایی برخوردار است. نفوذ سطحی، جابجایی تهی‌جای و نفوذ حجمی از سازوکارهای تفجوشی به شمار می‌آیند [۹].



شکل ۲-۵. شماتیکی از فرآیند پرس گرم [۹].

هافنیوم دی‌بورید تهیه شده با این روش‌ها دارای ویژگی‌های منحصربه‌فردی است. یکی از این ویژگی‌ها مقاومت به اکسایش است که در برخی موارد برای ارتقای آن عناصر نادر خاکی به پودر اولیه افزوده شده است تا این مشخصه ارتقا یابد.

برای بررسی میزان دانسیته نمونه‌ها بعد از سینترینگ نمودار دما- زمان-جابجایی برای نمونه‌ها رسم می‌شود که نمودار نمونه‌های کامپوزیتی سینتر شده به چند ناحیه تقسیم می‌شوند. ناحیه اول نوسان و جابجایی مربوط به آرایش و نظم گرفتن ذرات حین اعمال فشار اولیه، همزمان با افزایش دما را نشان می‌دهد، دقیقاً مطابق آنچه در متالورژی پودر رخ می‌دهد [۱۰-۱۲]، در ناحیه دوم رشد منطقه اتصال بین ذرات (معروف به گردنه)، تماس بیشتر و حتی کامل بین ذرات و تغییر شکل حجمی به علت فعال شدن مکانیزم‌هایی که برای فعال شدن به افزایش دما نیاز دارند، در این منطقه منجر به انقباض نسبتاً شدید و قابل لمس نمونه‌ها می‌شود [۱۳،۱۴] که در ادامه به این موارد خواهیم پرداخت.

۲-۳ مطالعات انجام شده روی سرامیک پایه هافنیوم دی‌بورید

فردریک در سال ۲۰۰۷ سرامیک‌های دما بالای HfB_2-SiC را به همراه $TaSi_2$ با روش‌های پرس داغ و تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای ادغام کرد. تهیه نمونه به این صورت بود که یک مخلوط پودری تجاری از HfB_2-SiC در اتیل الکل به مدت ۴۸ ساعت با استفاده از واسطه آسیاب کاربید سیلیسیم با خلوص بالا خرد شدند. $TaSi_2$ به صورت جدا در اتیل الکل با استفاده از یک سونیکاتور (کل مدت زمان ۲۰ دقیقه) همراه با همزن مغناطیسی درون محلول آهکی HfB_2-SiC ریخته شد و سپس تحت هم‌زدن مغناطیسی پیوسته، دوباره در حالت همگن (مدت زمان کل ۳۰ دقیقه) قرار گرفتند. پس از خشک کردن در یک تبخیرکننده چرخشی با آرگون به طور پیوسته، مخلوط پودری با صفحه مش ۲۶۰ میکرومتر غربال شد. سپس پودر با استفاده از کوره SPS درون قالب گرافیتی فرآوری می‌شود و درون محفظه کوره SPS قرار می‌گیرد. پارامترهای زیر درون کوره تنظیم شدند؛ زمان اقامت ۳ دقیقه، فشار محفظه نهائی ۰.۱ mbar و نرخ حرارت‌دهی $100^\circ C/min$ سپس فشار آزاد شد و نمونه سریعاً خنک شد [۷].

مخلوط پودری $\text{HfB}_2\text{-SiC-TaSi}_2$ همچنین در خلا پائین با استفاده از یک قالب گرافیتی حرارت داده شده با یک ورقه گرافیتی با ضخامت ۰.۷۵ میلی‌متر پرس گرم شده است. دمای حداکثر و زمان اقامت 1900°C و ۳۵ دقیقه بوده است. فشار خارجی در طی حرارت‌دهی و کل مرحله هم‌دمای برابر 42.30 Mpa بوده است [۷].

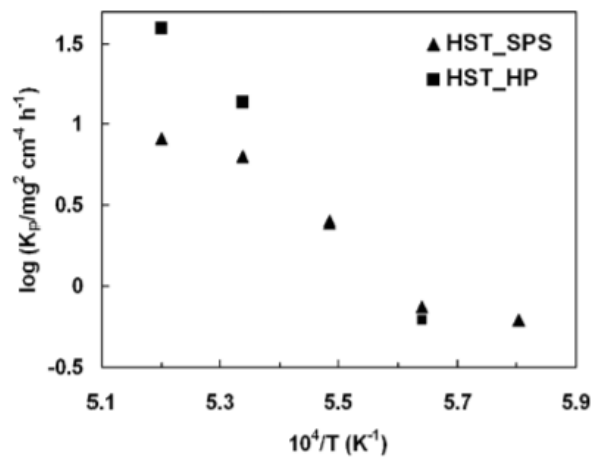
داده‌های تغییر جرم (W) در معرض ۱ ساعت از 1450°C تا بیش از 1650°C ، منحنی آرنیوس برای ثوابت سرعت $k_p = w^2/t$ استخراج شده است و در شکل ۲-۶ نشان داده شده است. طراحی گرافیکی داده‌های $\log(k_p)$ برای پودری که پرس داغ شده است یک طرح سهموی را در محدوده دمایی 1650°C - 1500°C نشان داده است، در حالی که برای پودر تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای شده، آن در دماهای بیش از 1600°C تمایل به جدایی از الگوی سهموی دارد. در این محدوده دمایی، نمونه تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای شده افزایش جرم کمتری را نسبت به نمونه پرس داغ شده داشته است. افزایش جرم کوچک‌تر می‌تواند به‌عنوان یک شاخص برای مقاومت به اکسایش بالاتر در نظر گرفته شود.

تنها برای نمونه SPS، استحکام‌های باقیمانده در دمای اتاق نمونه‌های ۵ دقیقه در هوا بوده در 1650°C یا 1700°C به ترتیب برابر $30 \pm 35\text{ Mpa}$ ، $40 \pm 310\text{ Mpa}$ است.

روندهای افزایش جرم در برابر زمان در ۲۰ ساعت در دمای 1450°C در شکل ۲-۷ (الف) نشان داده شده است: افزایش‌های جرم نهایی برابر 3.3 ± 0.02 ، 4.1 ± 0.02 میلی‌گرم/سانتی‌متر مکعب بوده است. آزمون اکسیداسیون روی ماده $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای شده با استفاده از پارامترهای تست مشابه در شکل ۲-۷ (الف) برای مقایسه آمده است. یک آنالیز داده‌ای با استفاده از ثابت سرعت سهمی‌وار ساختگی برای هر داده افزایش جرم (شکل ۲-۷ (ب)) با فرض $k_D = w^2/t$ انجام شده است. روند منحنی‌های $\log(k_D)$ در 1450°C نشان‌دهنده این است که سینتیک اکسایش دو نمونه تحت پرس داغ و تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای، کاهش یافته است اما به‌درستی قانون سهمی‌واری را فیت نکرده است.

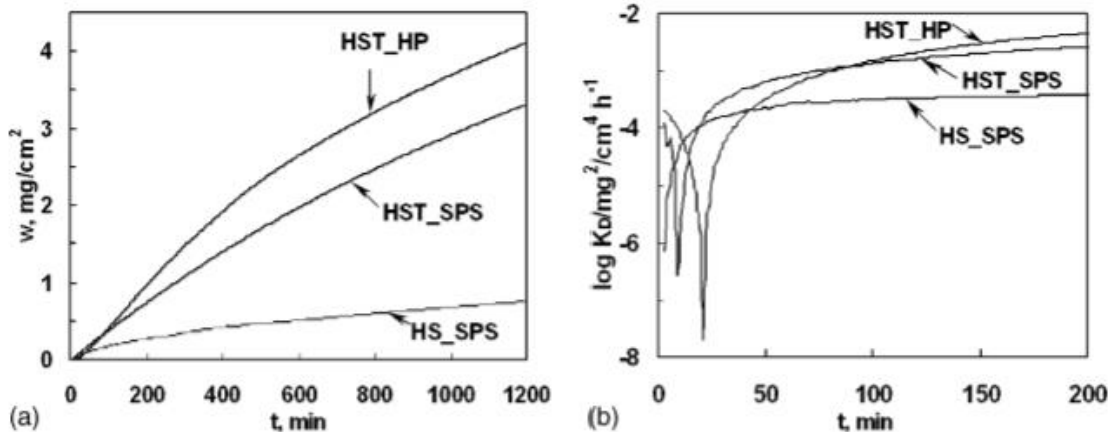
انحراف واضح از سینتیک سهمی وار، مخصوصاً در طی مراحل اولیه هم‌دما، می‌تواند روند نامنظم داده‌های $\log(k_D)$ را در شکل ۲ (ب) بهتر نشان دهد. در طی مراحل اولیه، اگرچه افزایش جرم شبکه غالب است، مکانیزم کاهش جرم نیز فعال است. به همین دلیل حفاظت موثرتری در برابر اکسایش تنها برای مدت زمان‌های طولانی‌تر ایجاد شده است. سینتیک باید مقادیر ثابت $\log(k_D)$ را اعمال کند: برای مثال افزایش جرم $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ اساساً از یک حالت سهمی وار پس از ۱۰۰ دقیقه در معرض هوا بودن پیروی می‌کند.

T (°C)	w (mg/cm ²)	
	HST_HP	HST_SPS
1,450	-	0.79
1,500	0.79	0.94
1,550	-	1.58
1,600	3.72	2.51
1,650	6.27	2.85



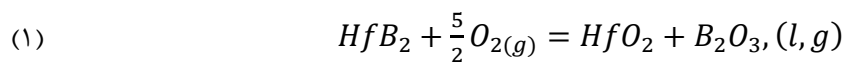
شکل ۲-۶. افزایش جرم برای ۱ ساعت در معرض هوای راکد بودن در دماهای مختلف ثوابت سرعت محاسبه شده به شکل

منحنی‌های آرنیوس رسم شده است [۷].



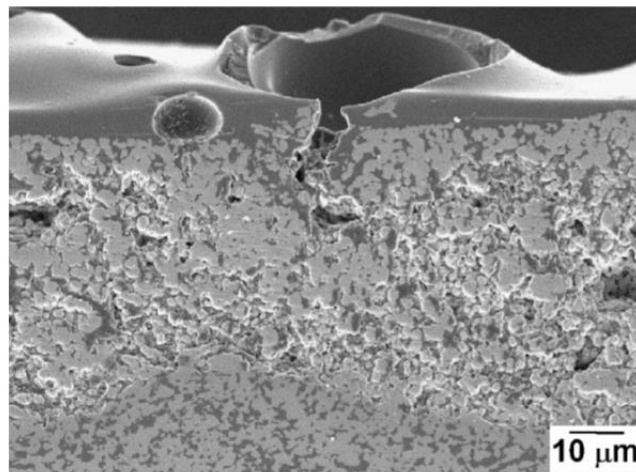
شکل ۲-۷. افزایش جرم در برابر زمان به مدت ۲۰ ساعت [۷].

ریزساختار تمام نمونه‌های اکسیدشده به‌طور کلی نشان‌دهنده مواد اکسیدی است. سینتیک این مواد اکسیدی با افزایش دمای تست، افزایش یافته است. به دلیل ویسکوزیته کاهش‌یافته برای افزایش دما، شیشه خارجی ممکن است جریان یابد و اغلب یک الگوی موج تشکیل دهد. یک پوشش شیشه خارجی ضخیم‌تر به‌طور موضعی حفاظت بهتری را در برابر اکسیداسیون ارائه می‌دهد و از این‌رو نفوذ مواد خوردنده را کاهش می‌دهد. کاهش نفوذ مواد خوردنده کمک اساسی به مقاومت به اکسایش از شیشه بوروسیلیکات می‌کند، زمانی که آن شروع به پوشش دادن نقاط در معرض هوا می‌کند. بر اساس واکنش زیر:



افزایش جرم به دلیل اکسیداسیون دی‌بورید هافنیوم به دی‌اکسید هافنیوم است.

با در نظر گرفتن نمونه اکسیدشده در $1450^\circ C$ به مدت ۲۰ ساعت، یک آرایش چندلایه از حباب‌های روی سطح یا درون شیشه مشاهده شده است (شکل ۲-۸). ترکیبات اکسید بور ابتدا در شیشه بوروسیلیکات مشارکت کردند. کاربید متشکل از هافنیوم و تانتالیم در دمای $1450^\circ C$ از خود پایداری نشان داد ولی هنگام برهم‌کنش با اکسیژن به برخی مواد اکسیدی تبدیل شد.

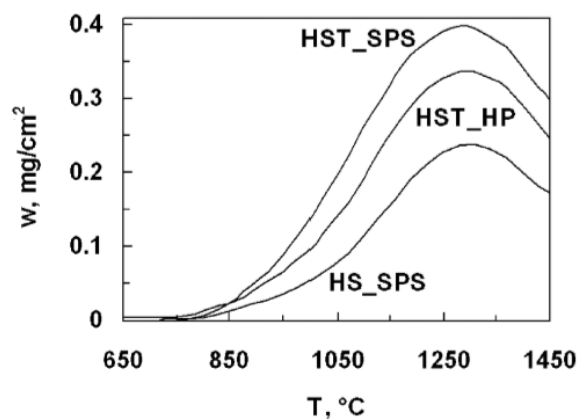


شکل ۲-۸. میکروگراف SE-SEM از نمونه پرس داغ‌شده، اکسیدشده در دمای $1450^\circ C$ به مدت ۲۰ ساعت: نمایی از اکسید خارجی (پولیش‌شده) [۷].

بر اساس آنالیزهای SEM، مشارکت اتم‌های تانتالیم درون شیشه بوروسیلیکات و در بلورهای هافنیوم، مقاومت به اکسایش را تحت تاثیر قرار داد: افزایش جرم نمونه $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای شده نسبت به نمونه $\text{HfB}_2\text{-SiC-TaSi}_2$ تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای شده، کمتر است. نفوذ اکسیژن در دماهای بالا درون بلورهای اکسید هافنیوم توسط اتم‌های تانتالیم ارتقا یافت.

آزمایش‌های تجربی (شکل ۶-۲ و ۷-۲) نشان‌دهنده مقاومت به اکسایش محدود نمونه‌ها است. افزودن TaSi_2 اساساً برای ارتقای خواص مفید نیست.

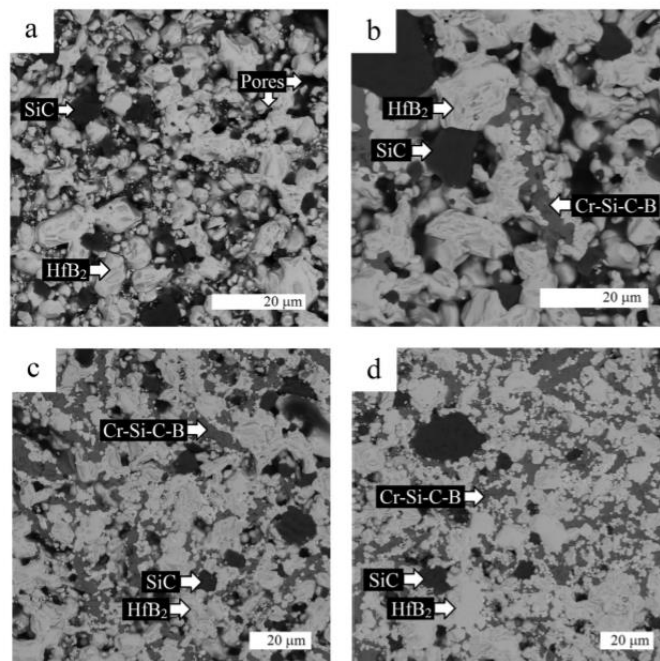
نویسنده در دمای 1450°C در نظر داشت که مقاومت به اکسایش (شکل ۸-۲ و ۹-۲) در مقایسه با نمونه $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای شده، کمتر است و این را به شیشه‌های بوروسیلیکات با حفاظت کمتر و غنی شده از تانتالیم نسبت داده است. [۷]



شکل ۹-۲. افزایش جرم در برابر دما در طی حرارت‌دهی تا بیش از 1450°C [۷].

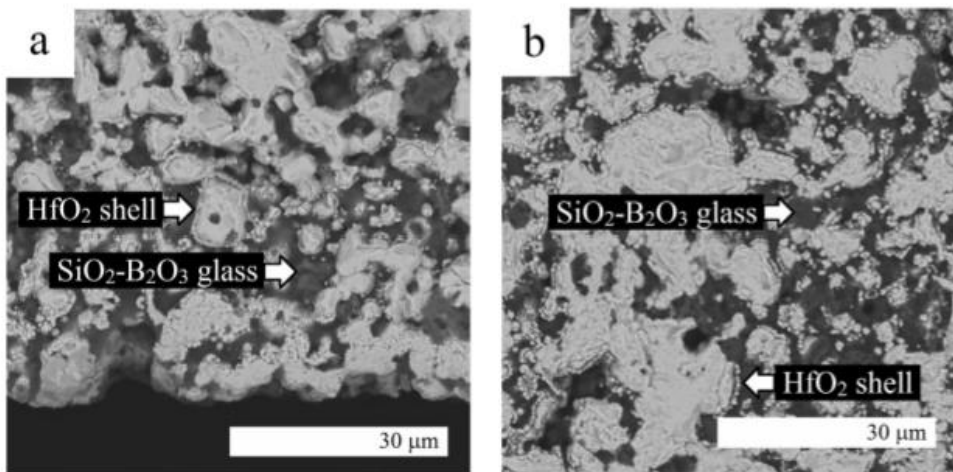
در سال ۲۰۱۸، بانیک و همکارانش اثر افزودن کروم را بر رفتار اکسیداسیون سرامیک‌های HfB₂-SiC بررسی کردند. مواد اولیه برای آماده‌سازی پودر شامل دی‌بورید هافنیوم، کروم و کاربید سیلیسیم بوده است. تست‌های اکسیداسیون دمابالا را در دماهای ۱۵۰۰، ۱۲۵۰، ۱۰۰۰ °C در هوا انجام دادند. پودرها با ترکیب‌های مختلف را در کوره قراردادند و تا دمای مورد نیاز حرارت دادند و به مدت ۶۰ دقیقه در این دما نگه داشتند و در کوره تا دمای محیط خنک کردند. آنها همچنین اندازه‌گیری‌های جرم نمونه‌ها را قبل و بعد از اکسایش با دقت ۰.۱ میلی‌گرم انجام دادند [۱۵].

نمونه‌های قرارگرفته در کوره، برخی دارای مقادیر مختلف کروم و برخی بدون کروم بودند. مورفولوژی نمونه‌های بدون کروم قبل (شکل ۲-۱۰ الف) و پس از اکسایش (شکل ۲-۱۱) مقایسه شد و نشان داده شد که فرآیند اکسایش تنها روی سطح نمونه رخ داده است، اما کل حجم آن در محدوده دمایی ۱۰۰۰-۱۵۰۰ °C اکسیدشده است. یکی از دلایل این اتفاق، تخلخل بالای نمونه (تقریباً ۳۶٪) است. شکل (۲-۱۱) نشان‌دهنده مورفولوژی بالک نمونه‌های بدون کروم اکسیدشده در دماهای مختلف است.



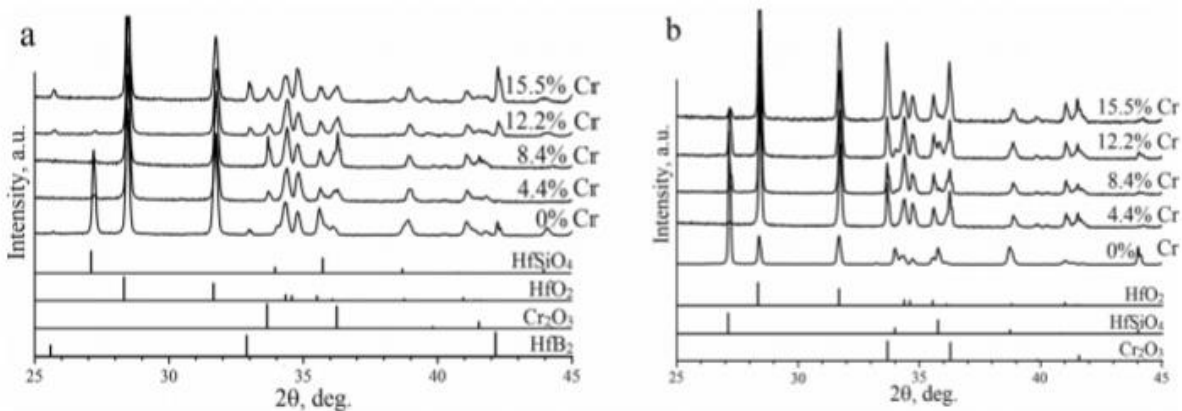
شکل ۲-۱۰. تصاویر SEM سطوح مقطع پودرهای تفجوشی‌شده: الف- بدون کروم ب- د: به ترتیب حاوی ۴.۴٪، ۱۲.۲٪،

۱۵.۵٪ کروم [۱۵].

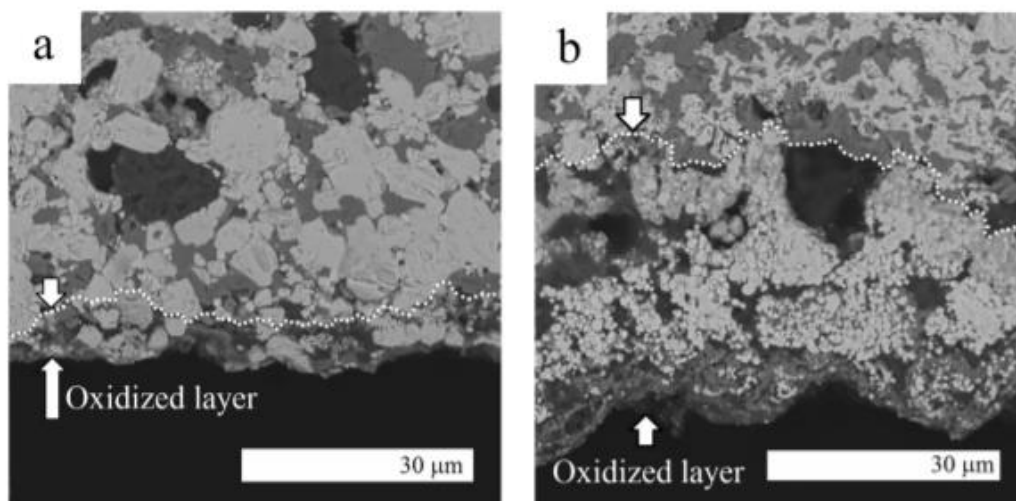


شکل ۲-۱۱. تصاویر SEM سطوح مقطع نمونه‌های عاری از کروم اکسید شده در (الف) 1250°C و (ب) 1500°C [۱۵]

چندین مشخصه مورفولوژیکی متمایز را برای نمونه‌های تست شده مشاهده کردند. نتایج آزمون پراش ایکس نشان داد که هر ذره روشن توسط یک پوسته متشکل از دی‌اکسید هافنیوم احاطه شده است (شکل ۲-۱۲). پوسته دی‌اکسید هافنیوم از ذرات دی‌بورید هافنیوم جدا شده است. به نظر می‌رسد که پراش پوسته متناسب با اختلاف نسبتاً زیاد حجم سلول‌های واحد دی‌اکسید هافنیوم و دی‌بورید هافنیوم بوده است. دلیل دیگر این رخداد می‌توانست اختلاف در ضرایب انبساط حرارتی دو فاز بوده باشد.



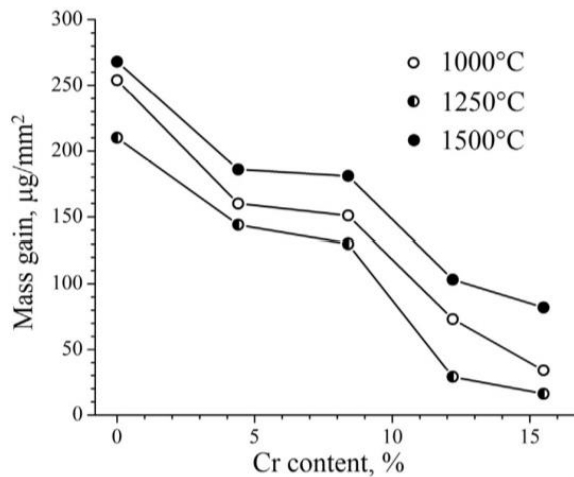
شکل ۲-۱۲. الگوهای تفرق اشعه ایکس نمونه‌های اکسیدی با مقدار کروم مختلف در (الف) 1250°C و (ب) 1500°C [۱۵]



شکل ۲-۱۳. تصاویر SEM سطوح مقطع نمونه‌های اکسید شده با ۱۵ درصد کروم در (الف) 1250°C و (ب) 1500°C [۱۵].

اما رفتار اکسیداسیون نمونه‌های حاوی کروم تحت شرایط مشابه متفاوت از نمونه‌های بدون کروم بوده است. نمونه‌های کروم‌دار تحت شرایط مشابه از لایه تا ضخامت مشخصی اکسید شدند اما مورفولوژی حجم آنها تغییر چشمگیری نداشت (شکل ۲-۱۳). دلیل آن می‌تواند علت تخلخل کم نمونه‌های حاوی کروم (کمتر از ۱۵٪) باشد که در مقایسه با نمونه بدون کروم، از نفوذ اکسیژن در امتداد مرزخانه به داخل نمونه جلوگیری شده است. لایه اکسیدی پیوسته و بدون حفرات بود. همچنین این لایه قابلیت بازدارندگی از نفوذ اکسیژن را داشت.

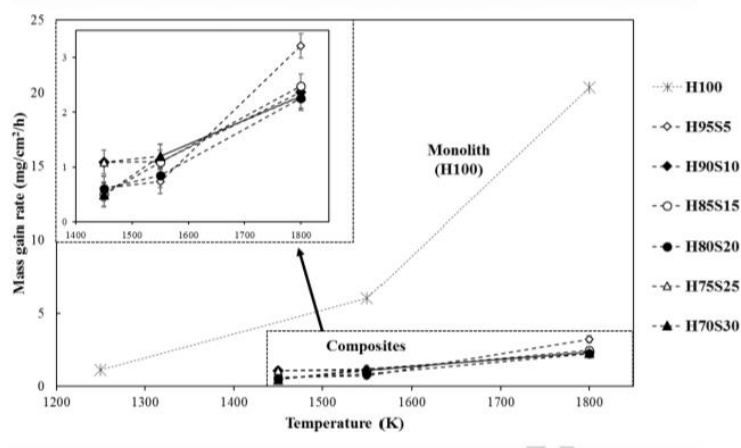
مقاومت به اکسایش دو نمونه در قالب اندازه‌گیری افزایش جرم نمونه اکسید شده در دماهای مختلف ارزیابی شد (شکل ۲-۱۴). مشخصه اصلی این بود که افزایش جرم با افزایش مقدار کروم برای تمام نمونه‌های بررسی شده کاهش یافت. افزایش جرم در 1000°C کمی بالاتر از 1250°C برای تمام نمونه‌های حاوی کروم بوده است. اکسایش اجزای تشکیل‌دهنده سیستم $\text{HfB}_2\text{-SiC-Cr}$ منجر به تشکیل اکسیدهای جامد مانند $\text{HfO}_2, \text{Cr}_2\text{O}_3, \text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ شد که افزایش جرم را ارتقا دادند. از طرفی دیگر جرم نمونه‌ها به دلیل تبخیر B_2O_3 کاهش یافت که با افزایش دما از 1000°C تا 1250°C ، به شدت این کاهش جرم بیشتر شد [۱۵].



شکل ۲-۱۴. افزایش جرم نمونه‌های اکسیدشده با مقدار کروم مختلف در دماهای مختلف [۱۵].
 پیرو و همکارانش رفتار اکسایش کامپوزیت HfB₂-SiC را از ۰ تا ۳۰ درصد حجمی کاربید سیلیسیم در محدوده دمایی ۱۴۵۰ تا ۱۸۰۰ کلوین مورد بررسی قرار دادند. برای اکسیداسیون در کوره خورشیدی، نمونه‌های تفجوشی شده با یک ورقه پوشش داده شده الماسی پولیش شدند تا ورقات گرافیتی از آن جدا شوند. آنها را سپس در استون و اتانول به صورت آلتراسونیک تمیز کردند و در هوا خشک شدند. تمام ترکیبات از ۰ تا ۳۰ درصد حجمی کاربید سیلیسیم از کامپوزیت HfB₂-SiC را در دماهای ۱۴۵۰، ۱۵۵۰، ۱۸۰۰ کلوین به مدت ۲۰ دقیقه با استفاده از یک راکتور در مرکز کوره خورشیدی ۶Kw قرار دادند [۱۶].

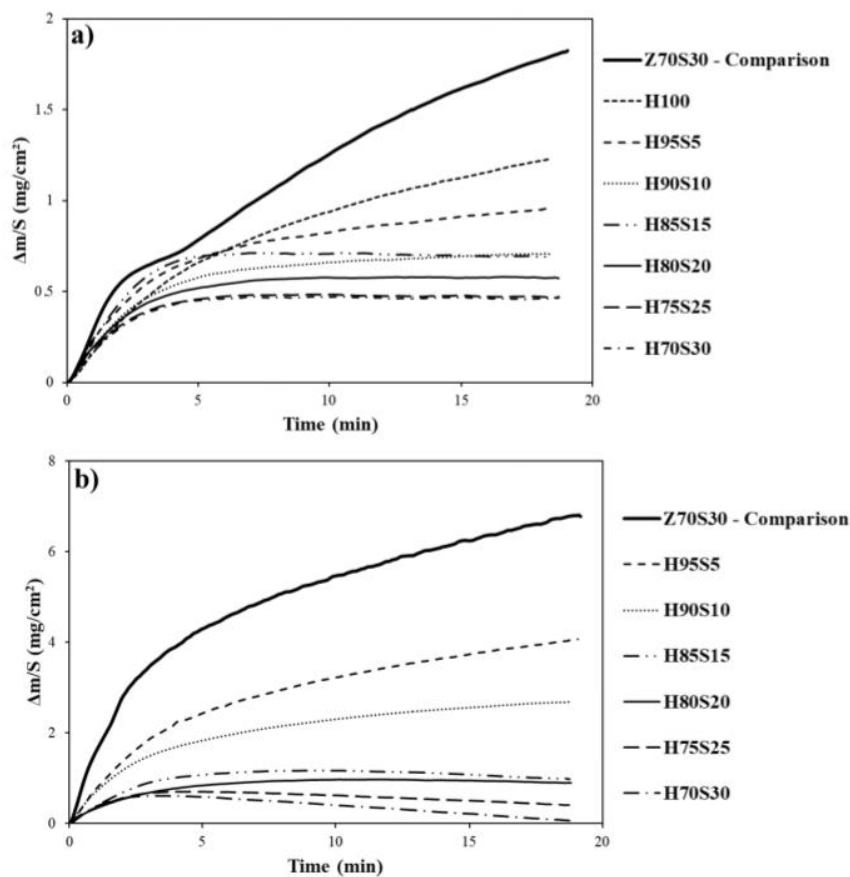
نرخ افزایش جرم در واحد زمان و در هر واحد مساحت سطح برای نمونه‌های اکسیدشده به عنوان تابعی از دما رسم شد (شکل ۲-۱۵). برای نمونه متشکل از ۱۰۰ درصد دی‌بورید هافنیوم، نرخ افزایش جرم با دما به شدت افزایش یافت. با افزودن کاربید سیلیسیم، مقادیر حاصل نزدیک بهم شدند. افزایش کمی از نرخ افزایش جرم بین دو کامپوزیت در دمای ۱۴۵۰ و ۱۸۰۰ کلوین مشاهده شد. از آنجایی که این شکل تنها نرخ افزایش جرم را پس از اکسایش نشان داد، سینتیک اکسایش پس از آنالیز DTA با قرار دادن نمونه به طور مستقیم درون کوره داغ و نگهداری آن به مدت ۲۰ دقیقه انجام شد (شکل ۲-۱۶ و ۲-۱۷). در شکل ۲-۱۶ (الف) در دمای ۱۴۵۰ کلوین نشان دادند که مواد به اکسایش مقاوم هستند. این منحنی‌های هم‌دما (شکل ۲-۱۵) به سه ناحیه تقسیم شدند. در دمای ۱۴۵۰ کلوین، از ابتدا تا ۱ دقیقه، یک ناحیه

واکنشی با تشکیل $\text{HfO}_2(\text{L})\text{-SiO}_2(\text{L})$ در سطح و تبخیر $\text{B}_2\text{O}_3(\text{g}), \text{CO}(\text{g})$ همراه بوده است. ناحیه دوم متناسب با یک ناحیه پیچیده با واکنش و نفوذ است. در واقع، زمانی که اولین فازهای متراکم اکسیدی تشکیل شدند، اکسیژن توانست از بین آنها عبور کند. از این رو، یک قسمتی از اکسیژن با دانه‌های غیراکسیدی واکنش داد و قسمت دیگر در بین حفرات هافنیا یا لایه اکسیدی نفوذ کرد. ناحیه آخر وابسته به ترکیب بود. به طور خلاصه در دمای ۱۴۵۰ کلوین، مقدار اولیه کاربید سیلیسیم مقاومت به اکسایش را اداره کرد. با افزایش مقدار کاربید سیلیسیم، مواد مقاومت به اکسایش خوب بدون هیچگونه تکامل جرمی از خود نشان دادند.

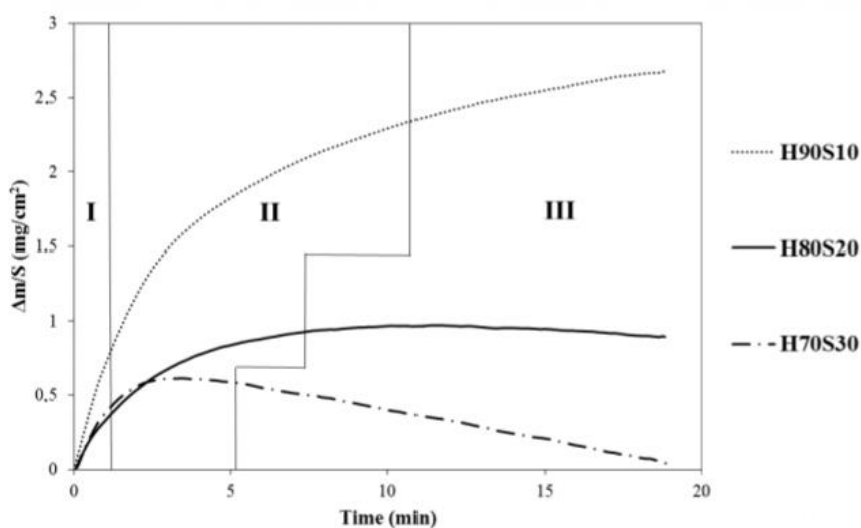


شکل ۲-۱۵. ارزیابی نرخ افزایش جرم به عنوان تابعی از دمای اکسایش و ترکیب [۱۶].

در شکل ۲-۱۶ نیز سه ناحیه را معرفی کردند که مشابه مورد قبل بود. نمونه‌ای که دارای ۱۰ درصد کاربید سیلیسیم بود، ناحیه نفوذی با افزایش جرم را از خود نشان داد، درحالی‌که نمونه دارای ۳۰ درصد حجمی کاربید سیلیسیم یک تکامل خطی از کاهش جرم را از ۵ دقیقه اکسایش داشته است. این ترکیب در دمای ۱۴۵۰ کلوین مقاومت به اکسایش خوبی را از خود نشان داده بود ولی در دمای ۱۸۰۰ کلوین به دلیل کاهش جرم، محافظ نبوده است. به‌طورکلی با افزایش مقدار کاربید سیلیسیم، مقاومت به اکسایش بهبود یافت و در دمای ۱۸۰۰ کلوین این مورد مشهود بود که مقاومت به اکسایش وابسته به ترکیب نمونه بوده است [۱۶].

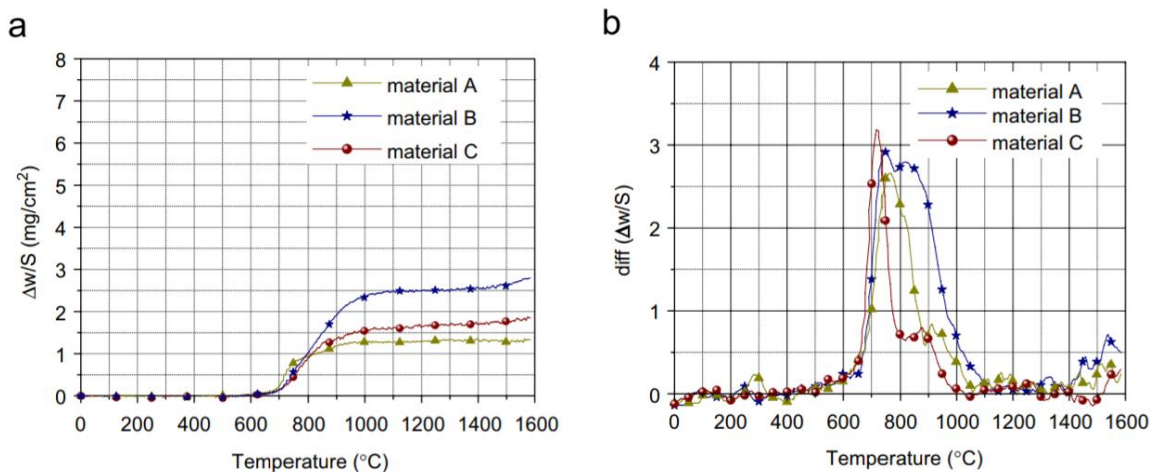


شکل ۲-۱۶. تغییر جرم ویژه تمام نمونه‌های اکسیدشده در شرایط هم‌دما در الف) ۱۴۵۰ کلوین و ب) ۱۸۰۰ کلوین [۱۶].



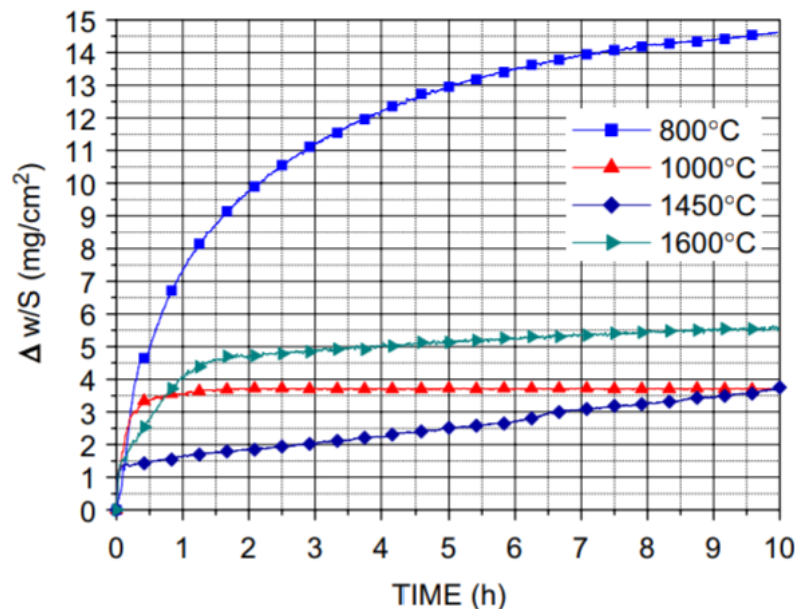
شکل ۲-۱۷. تغییر جرم ویژه برای نمونه‌هایی با ۱۰،۲۰ و ۳۰ درصد کاربید سیلیسیم در دمای ۱۸۰۰ کلین در طی ۲۰ دقیقه فرآیند هم‌دما [۱۶].

در سال ۲۰۰۷ لِسپاده و همکارانش مقاومت به اکسایش پوشش‌های $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ را در محدوده دمایی $^{\circ}\text{C}$ ۱۷۰۰-۲۰ در مخلوط گازی اکسیژن/هلیوم (با در نظر گرفتن فشار جزئی اکسیژن و فشار کل) بررسی کردند. رفتار اکسیداسیون را در یک مخلوط اکسیژن/هلیوم تا دماهای بالاتر از $^{\circ}\text{C}$ ۱۷۰۰ بررسی کردند. تغییرات وزنی برای مواد مختلف حرارت داده شده با افزایش خطی دما در شکل ۲-۱۸ ارائه شد [۱۷].

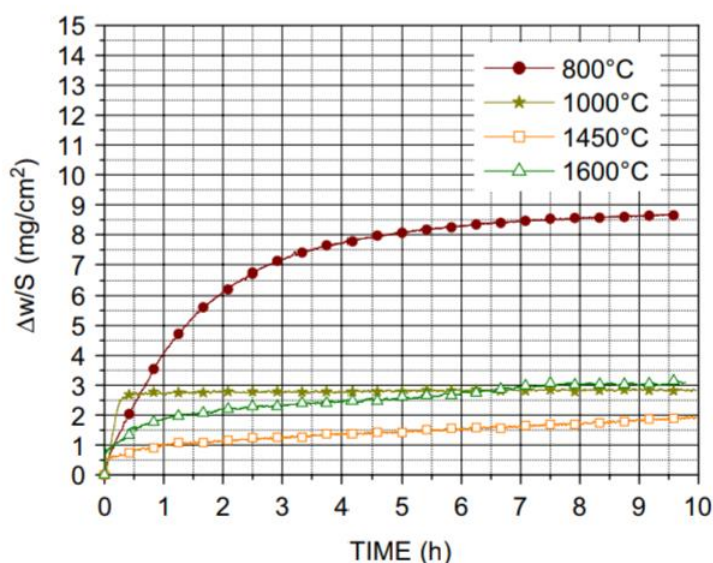


شکل ۲-۱۸. افزایش خطی دما روی ماده تحت مخلوط اکسیژن/هلیوم با فشار اکسیژن ۲۰۰ mbar: (الف) تغییر جرم و (ب) منحنی‌ها نشان‌دهنده دو ناحیه هم‌پوشانی است [۱۷].

در شکل (۲-۱۸) مشخص است که واکنش با اکسیژن در دمای بالاتر از 500°C آغاز شده است و دو ناحیه هم‌پوشانی از اکسایش شناسایی شده است. در اولین ناحیه بین 600°C و 800°C ، دی‌بورید هافنیوم و فاز بین‌دانه‌ای هافنیوم/سیلیسیم/بور/کربن اکسید شده است. در دماهای بالاتر (800°C - 1000°C) اکسیداسیون کاربید سیلیسیم رخ داده است و نرخ کلی واکنش به آرامی افزایش یافته است. افزایش وزن برای ماده B به دلیل اندازه تخلخل بالاتر است. در شکل ۲-۱۹ و ۲-۲۰ نیز منحنی افزایش جرم در شرایط هم‌دما نشان داده شده است. شکل منحنی با کاهش نرخ واکنش در برابر زمان است. به دلیل طبیعت مختلف فازهای بلوری و توزیع اندازه حفره، افزایش حداکثری وزن با افزایش دما مشاهده نشد. این رفتار می‌تواند به دلیل آزادسازی نمونه‌های حاوی بور در بالاتر از 1100°C باشد. اثر فشار نیز روی این ماده بررسی شدند. رفتار اکسایش ماده A در محدوده ۲۰۰-۱ مگابار بررسی شد. در فشارهای اکسیژن خیلی کم، آزادسازی SiO از مواد اکسیدی، یک پدیده مشابه با انتقال بین اکسایش پسیو و فعال مواد پایه سیلیکا را داشته است.



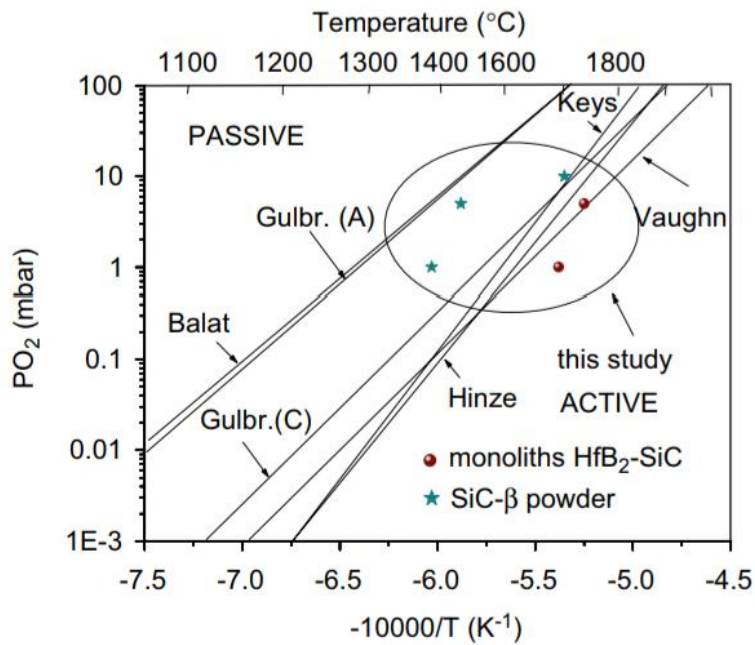
شکل ۲-۱۹. اکسیداسیون هم‌دما نمونه تحت مخلوط اکسیژن/هلیوم با فشار اکسیژن ۲۰۰ mbar ماده کربن [۱۷].



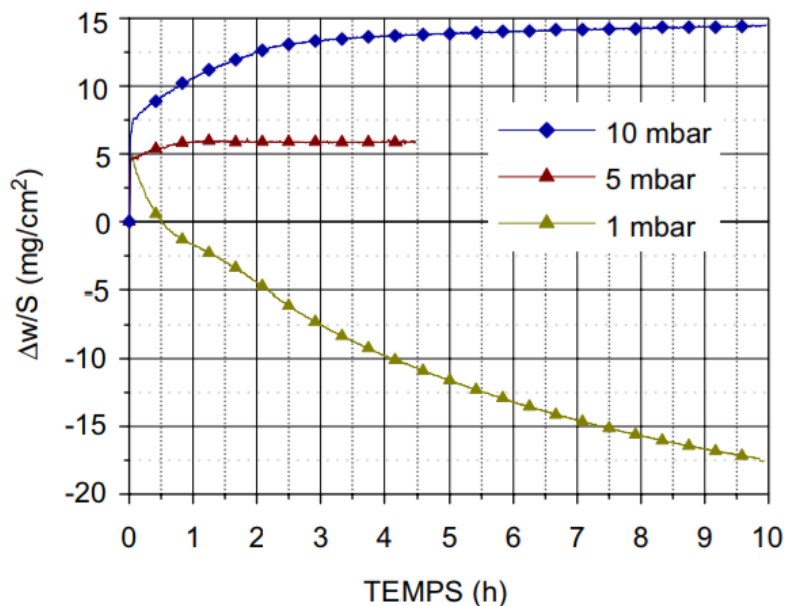
شکل ۲-۲۰. اکسایش همدمای ماده تحت مخلوط گازی اکسیژن/هلیوم با فشار اکسیژن ۵۰ mbar ماده کربن [۱۷].

کامپوزیت HfB₂-SiC ناحیه اکسایش پسیو بزرگتری را در مقایسه با پودر کاربید سیلیسیم از خود نشان داده است (شکل ۲-۲۱). این گراف لایه اکسیدی پایدار تشکیل شده روی ماده HfB₂-SiC را نشان داد که نسبت به سیلیکا در هر فشار اکسیژن، بالاتر است. انتقال تحت فشار اکسیژن ۱۰ مگابار و در دمای ۱۷۰۰°C رخ نداد که نشان دهنده حفاظت کافی در این شرایط بود. ماده کربن نیز تحت شرایط همدمای اکسید شد. رفتار آن در دمای ۱۶۰۰°C (شکل ۲-۲۲) افزایش خطی با دما دارد. کاهش وزن در ۱ مگابار متناسب با آزادسازی سیلیسیم و اکسیژن از مواد اکسیدی به دلیل تجزیه سیلیکات است؛ اما سینتیک تجزیه محصولات واکنش تحت فشار پائین اکسیژن متفاوت از اکسایش فعال سیلیسیم یا کاربید سیلیسیم بود. نرخ اکسایش با پیشرفت واکنش کاهش یافت؛ اما ثوابت سرعت نفوذی پس از در نظر گرفتن اثر فشار برای پوشش‌ها کوچکتر از کامپوزیتی پرس گرم شده است. این اثر در کندترین مرحله متناسب با نفوذ اکسیژن در فصل مشترک داخلی مطلوب است. وجود یک فاز هافنیوم/بور/سیلیسیم/کربن حول دانه‌های دی‌بورید هافنیوم موجب تشکیل یک لایه بوروسلیکات پایدارتر از بوریا شده است (تشکیل یک لایه محافظ) و انحلال دی‌اکسید هافنیوم را در پی دارد که در دمای بالاتر از ۱۴۵۰°C رشد می‌کند. افزایش ویسکوزیته این شیشه در مقایسه با سیلیکا می‌تواند سرعت کمتر مهاجرت اکسیژن و مقاومت به اکسایش

خوب کامپوزیت $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ را در دماهای بالاتر از 1700°C تحت فشار اکسیژن 200 مگابار و حداقل 10 مگا بار شرح دهد. برای فشارهای اکسیژن کمتر و بالاتر از 1600°C ، آزادسازی سیلیسیم و اکسیژن رخ داده است؛ اما واکنش با اکسیژن به پوشش $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ محدود شده است [۱۷].

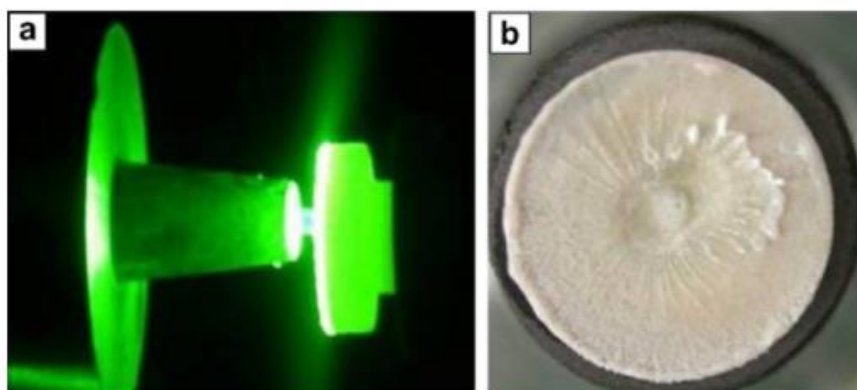


شکل ۲-۲۱ فشار جزئی اکسیژن در برابر دما برای انتقال اکسیداسیون فعال به پسیو مواد پایه کاربید سیلیسیم [۱۷].



شکل ۲-۲۲ اکسیداسیون ماده کربن در دمای 1600°C تحت فشارهای مختلف اکسیژن و نرخ جریان $300\text{ cm}^3/\text{min}$

[۱۷].

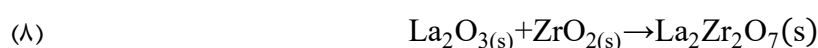
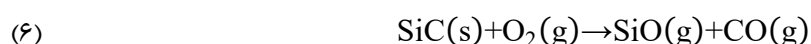
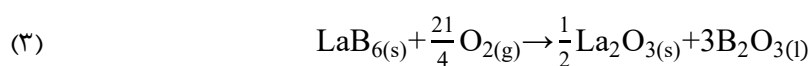
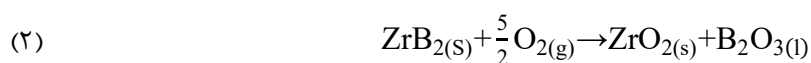


شکل ۲-۲۳ تصاویر $ZrB_2-20vol\%SiC-10vol\%LaB_6$ (الف) در طی و (ب) پس از تست شعله اکسی استیلن. لایه سطحی

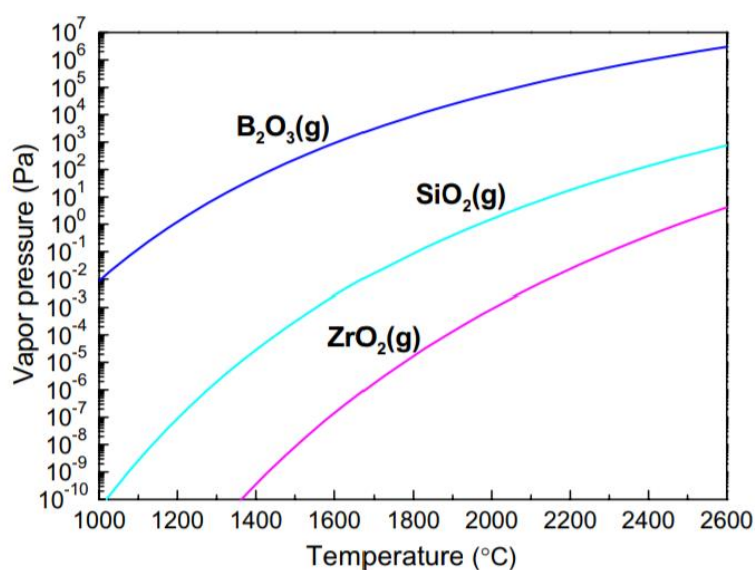
اکسیدشده فشرده و چسبنده است و هیچگونه ترکی در اینجا دیده نشده است. [۱۸]

ژانگ و همکارانش اثر افزودن هگزابورید لانتانیوم را در دماهای بیش از $2400^{\circ}C$ برای ارتقای مقاومت به اکسایش دی‌بورید هافنیوم بررسی کردند. این کامپوزیت تحت شعله اکسی استیلن قرار گرفت و سطح آن اکسید شد. شکل ۲-۲۳ سطح اکسیدشده نمونه را که به مدت ۶۰۰ ثانیه تحت این شعله قرار گرفته است نشان می‌دهد که در شکل یک زدودگی مکانیکی در ناحیه سطحی مرکزی ناشی از دمش از جریان هوا است. لایه سطحی فشرده و چسبنده است و هیچگونه ترکی ندارد. دمای سطح به‌طور چشمگیری در مدت زمان کوتاهی افزایش یافت، زمانی که نمونه در معرض حرارت‌دهنده شعله اکسی استیلن قرار گرفت [۱۸].

مهم‌ترین واکنش‌هایی که در طی اکسایش رخ داده است، به شرح زیر است:



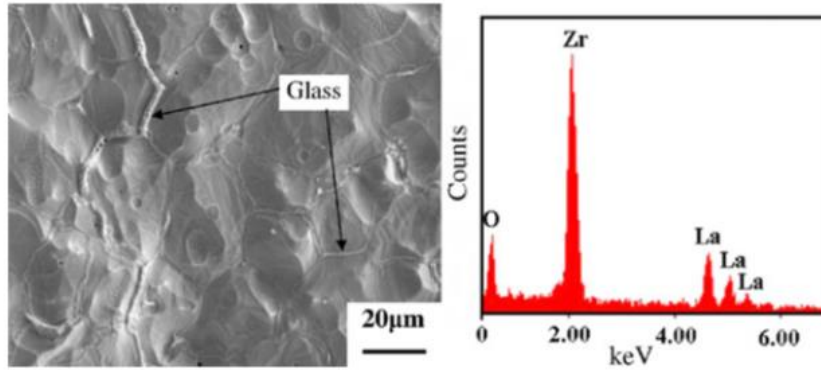
مهم‌ترین محصولات واکنش اکسایش ZrB_2, LaB_6 ، زیرکونیا، لانتانا و اسید بوریک آمورف B_2O_3 است. ترکیب آخر دارای نقطه ذوب $450^\circ C$ و فشار بخار بالا است (شکل ۲-۲۴). به همین دلیل B_2O_3 در دماهای بالا سریعتر تبخیر می‌شود (واکنش ۴) و منجر به افزایش اکسایش دی‌بورید زیرکونیوم می‌شود. تا دمای $1700^\circ C$ کاربرد سیلیسیم مقاومت به اکسایش را ارتقا می‌دهد اما در دماهای بالاتر از آن چنین تاثیری ندارد. از طرف دیگر، کاربرد سیلیسیم بر اساس واکنش ۵ در دمای $1650^\circ C$ ، تحت انتقال اکسایش منفعل به فعال قرار گرفته است. در دمای $2400^\circ C$ ، مقاومت به اکسایش کاربرد سیلیسیم به دلیل اکسیداسیون فعال ضعیف است که ناشی از تشکیل محصولات اکسیدی با فشار بخار بالا مانند مونوکسید کربن و SiO بدون سیلیکا است که حفاظت اکسایشی را در دماهای بالا فراهم می‌کند. شیشه غنی از سیلیکای اولیه توسط تبخیر به دلیل فشار بخار بالای SiO_2 (شکل ۲-۲۴) در دماهای بالا در پاسخ به واکنش ۷ کاهش خواهد یافت. زمانی که گازها رها می‌شوند، آنها در سراسر دی‌اکسید زیرکونیوم عبور می‌کنند و کانال‌های متخلخلی را در پشت خود به جا می‌گذارند. از آنجایی که دی‌اکسید زیرکونیوم محافظ نیست و به‌طور کامل سطح نمونه را آب‌بندی نمی‌کند؛ اکسیژن می‌تواند در ترک‌ها و کانال‌های اکسیدی متخلخل نفوذ کند و سطوح جدید در معرض اکسایش جدیدی قرار بگیرند. یکی از مشکلات دیگر کامپوزیت ZrB_2-SiC ، ناپایداری فازی محصولات اکسیدی آن است. در دماهای بالا، اکسید زیرکونیوم تتراگونال است. تحت خنک‌سازی تا دمای اتاق، آنها با انبساط حجمی زیادی به ساختار مونوکلینیک تبدیل می‌شوند. این تغییر فاز همراه با ضریب انبساط حرارتی بالا و ضریب هدایت حرارتی پائین آنهاست که می‌تواند منجر به ترک تحت شرایط گذرای حرارتی شود.



شکل ۲-۲۴ فشار بخار در برابر دمای برخی اکسیدها، محاسبه شده در دمای محیط. [۱۸]

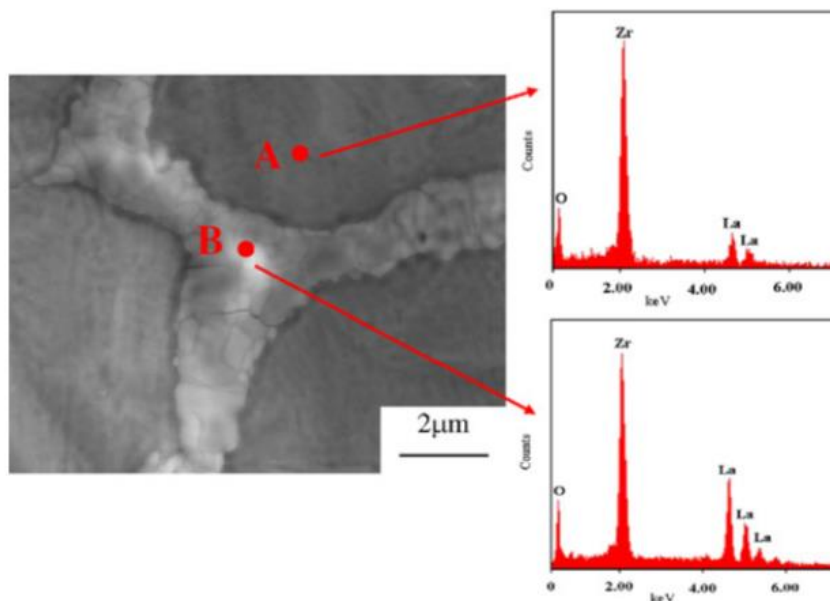
شکل‌های ۲-۲۵ و ۲-۲۶ نیز نشان‌دهنده تصاویر SEM,EDS سطح اکسیدشده $\text{ZrB}_2\text{-SiC LaB-LaB}_6$ در دمای 2400°C به مدت ۶۰۰ ثانیه در بزرگنمایی‌های بالا و پائین است. این سطح فشرده است و چندین میکروترک و حفره کوچک دارد. آنالیز EDS سطح نمونه اکسیدشده، وجود زیرکونیوم، اکسیژن و لانتانیم را به‌عنوان عناصر اولیه تایید کرده است و اغلب سیلیسیم و بور را تشخیص نداده است. سطح نمونه اکسیدشده حاوی دو ناحیه متمایز است؛ فاز روشن و فاز خاکستری. فاز روشن در مرزخانه‌های فاز خاکستری توزیع شده است و ترک‌ها را در مرزها بسته است. شکل ۲-۲۷ نیز تشکیل $m\text{-ZrO}_2, t\text{-ZrO}_2$ را به‌عنوان فازهای اصلی حاصل از اکسایش نشان داده است. تشکیل $t\text{-ZrO}_2$ را می‌توان به انحلال اکسید لانتانیم در اکسید زیرکونیوم نسبت داد که اکسید زیرکونیوم را پایدار می‌کند. فاز روشن $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ بر اساس نتایج تفرق اشعه ایکس و EDS دارای ساختار پیروکلرو است. وجود فاز $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ ناشی از واکنش بین اکسید زیرکونیوم و اکسید لانتانیم است (واکنش ۸). فاز خاکستری عمدتاً متشکل از اکسید زیرکونیوم اکسید لانتانیم است. افزودن LaB_6 موجب تشکیل زیرکونات لانتانیم می‌شود که دارای نقطه ذوب و ویسکوزیته بالاتر است و به‌طور موثری سطح نمونه را پوشش می‌دهد و ترک‌ها را می‌بندد و انتقال روبه جلوی اکسیژن را محدود می‌کند. این موجب ایجاد سد اکسیداسیون محافظ خود

تولیدشونده و ایجاد مقاومت به اکسایش خوب تا دماهای بیش از 2400°C می‌شود. نتیجه بدین صورت بود که افزودن LaB_6 مقاومت به اکسایش در دماهای بالا را ایجاد می‌کند.

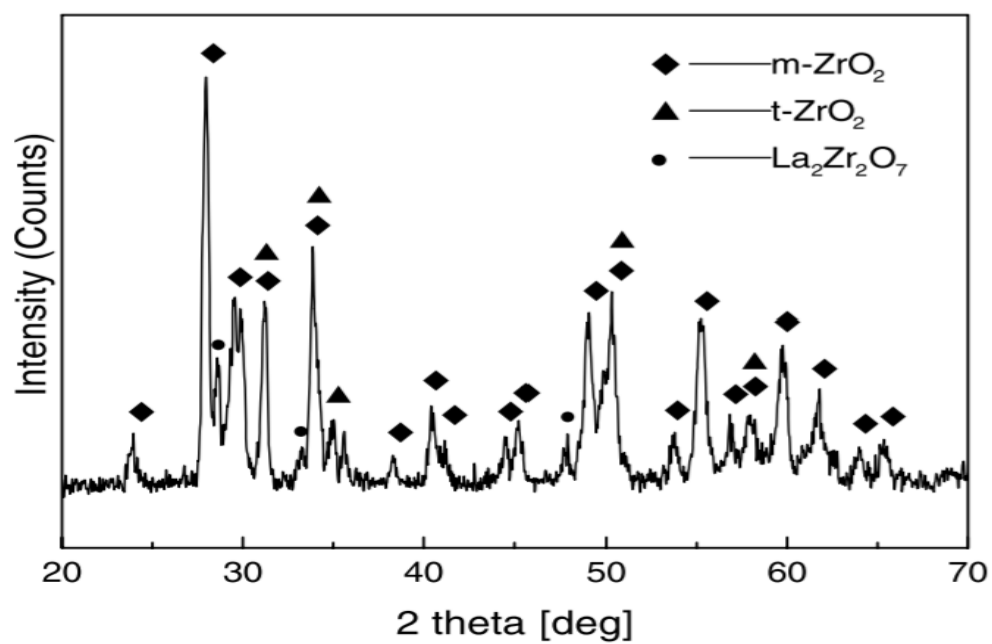


شکل ۲-۲۵ میکروگراف‌های *SEM* و *EDS* از سطح $\text{ZrB}_2 - 20\text{vol}\%\text{SiC} - 10\text{vol}\%\text{LaB}_6$ اکسیدشده در

2400°C به مدت ۶۰۰ ثانیه. [۱۸]



شکل ۲-۲۶ میکروگراف *SEM* و آنالیز *EDS* در بزرگنمایی بالا از نمونه اکسیدی. [۱۸]



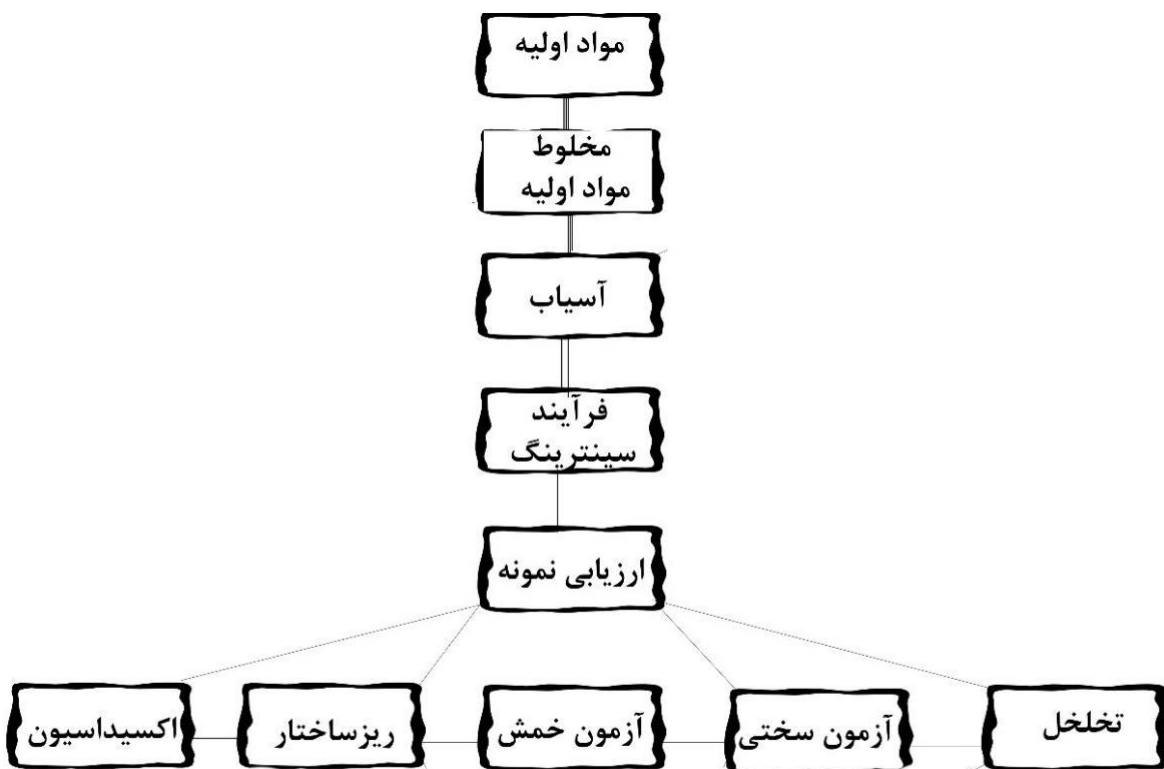
شکل ۲-۲۷ الگوهای *XRD* سطح اکسیدشده. [۱۸]

فصل ۳ : مواد و روش ها

۳-۱ مراحل انجام پژوهش

هدف از این پژوهش تهیه کامپوزیت HfB₂-SiC و به همراه افزودنی Nd₂O₃ به روش SPS و بررسی خواص فیزیکی، مکانیکی و مقاومت آن در محیط اکسیدکننده دمابالا و بررسی تاثیر افزودنی Nd₂O₃ بر موارد یاد شده می‌باشد.

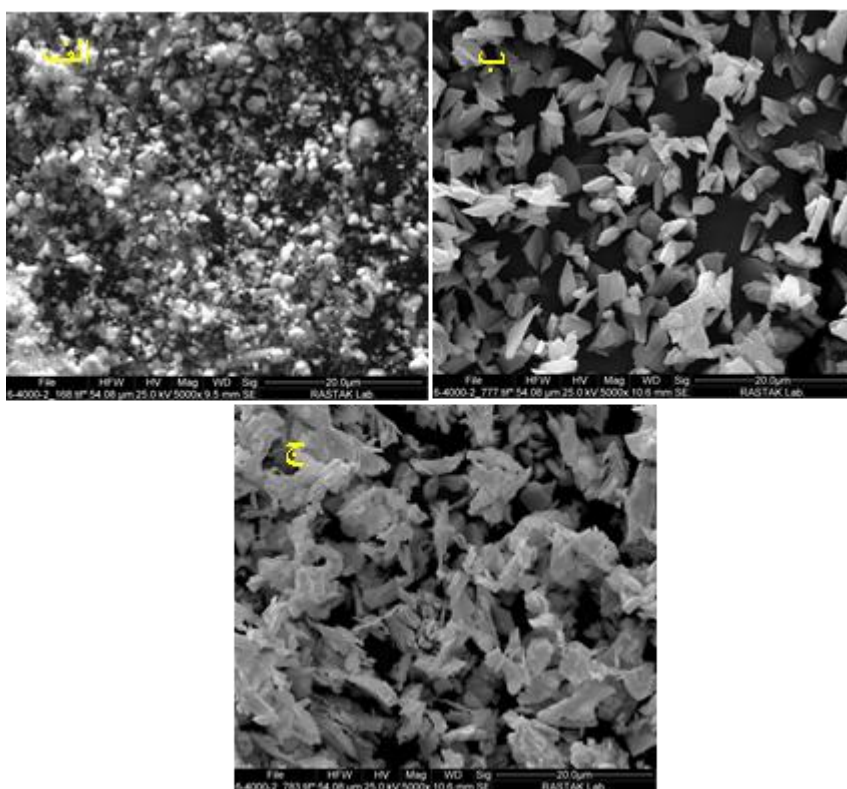
در ادامه، مراحل انجام این پروژه به صورت فلوجارت ارائه شده است:



شکل ۳-۱ مراحل انجام پژوهش

۳-۲ مواد اولیه

در این پژوهش از پودر دی‌بورید هافنیوم با اندازه دانه ۵ میکرون و خلوص بالای ۹۹ درصد محصول شرکت پیشرو سرامیک مهر استفاده شد. پودر کاربید سیلیسیم با میانگین اندازه دانه کمتر از ۱۰ میکرون و خلوص بالای ۹۹ درصد محصول شرکت نانو گستر سپاهان، به‌عنوان مواد اولیه ساخت کامپوزیت و از پودر Nd_2O_3 با اندازه دانه زیر ۸ میکرون و خلوص بالای ۹۹ درصد ساخت شرکت مرک آلمان به‌عنوان افزودنی استفاده شده است. در ادامه تصاویر ذرات استفاده شده در این پژوهش ارائه شده است.



شکل ۳-۲ تصویر میکروسکوپ الکترونی پودرها به ترتیب الف) دی‌بورید هافنیوم ب) کاربید سیلیسیم ج) اکسید نئودیمیم استفاده شده در این پژوهش.

۳-۳ روش ساخت

به منظور انجام این پژوهش، نمونه‌هایی با ترکیب شیمیایی مشخص شده در جدول زیر ساخته شد.

جدول ۳-۱ ترکیب شیمیایی نمونه‌های آماده شده برای سینتر

درصد وزنی				ترکیب شیمیایی
۸۰	۸۰	۸۰	۸۰	HfB ₂
۲۰	۲۰	۲۰	۲۰	SiC
۳	۲	۱	۰	Nd ₂ O ₃

به‌طور قرارداد تا انتهای این پژوهش عبارت‌های Nd^۰، Nd^۱، Nd^۲ و Nd^۳ نشان‌دهنده نمونه‌های حاوی ۰، ۱، ۲ و ۳ درصد وزنی Nd₂O₃ می‌باشد.

۳-۳-۱ مخلوط کردن مواد اولیه:

به‌منظور مخلوط کردن مناسب مواد اولیه با هدف رسیدن به یک ترکیب با توزیع یکنواخت، از گلوله‌ها و محفظه کاربید تنگستن استفاده شد. نسبت بین پودر و گلوله معادل ۱ به ۱۰ در نظر گرفته شد. به این معنی که به ازای هر ۱ گرم پودر از ۱۰ گرم گلوله استفاده شد. محیط محفظه خنثی و محیط اتانول در نظر گرفته شد. مخلوط به مدت ۳ ساعت و با سرعت ۱۸۰ rpm آسیا شد. در مرحله بعد ترکیب از آسیا خارج و در آون با دمای ۷۰ °C به مدت ۴۵ دقیقه خشک شد.

۳-۳-۲ پرس و سینتر نمونه‌ها

با توجه به ماهیت فرایند SPS، پرس و سینتر در این فرایند به‌صورت همزمان انجام می‌شود. در این پژوهش از قالب گرافیتی با قطر ۲/۵ سانتی‌متر استفاده شد. فشار پرس معادل ۴۰ MPa به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۱۹۰۰ °C بر نمونه‌ها اعمال شد.

در ادامه در تصاویر ۳-۳ و ۴-۳ قالب و نمونه بعد از فرایند SPS ارائه شده است.



شکل ۳-۳ تصویر از قالب گرافیتی استفاده شده.



شکل ۳-۴ تصویر از نمونه سیتتر شده به روش SPS

۳-۳-۳ تمیز کردن سطح نمونه

با توجه به اینکه بعد از سینتر، مقداری گرافیت روی سطح نمونه چسبیده بود. سطح نمونه‌ها با سنباده تمیز شدند. عملیات سنباده‌زنی تا آنجایی ادامه پیدا کرد که سطح نمونه‌ها براق شد. برای از بین بردن سطح گرافیتی از ورقه‌های سنباده با شماره‌های ۸۰، ۶۰ و ۱۰۰ استفاده شد. برای رسیدن به سطح صاف و صیقلی نیز از نوعی الماسه که برای صیقل دادن سنگ‌های قیمتی و سخت کاربرد دارد، استفاده شد.

۳-۳-۴ برش نمونه‌ها

به‌منظور انجام آزمون‌های مکانیکی از جمله سختی و آزمون خمشی و آزمون‌های اکسیداسیون و هم‌منظور بررسی شناسایی فازی و مطالعه ریزساختار، نمونه‌ها توسط دستگاه وایرکات^۱ به تکه‌های در ابعاد ۲۵×۴ میلی‌متر مربع برش داده شدند.

۳-۴ آزمون‌ها

۳-۴-۱ آزمون دانسیته

به‌منظور محاسبه دانسیته نسبی و میزان تخلخل از آزمون ارشمیدس با استاندارد ASTM C 373-88 استفاده شد.

نمونه‌ها بعد از تمیز شدن در بالن تقطیر قرار داده شدند. دمای آب به 100°C رسانده شد و نمونه‌ها به مدت ۵ ساعت در آب در حال جوش قرار گرفتند. بعد از گذشت ۸ ساعت نمونه‌ها از بالن خارج و وزن آنها تعیین و با وزن خشک قبل از این عملیات و وزن غوطه‌وری ثبت شدند و درنهایت از روابط زیر به‌منظور محاسبه دانسیته ظاهری، دانسیته نسبی و میزان تخلخل استفاده شد.

^۱ Wirecut machine

$$Da = \frac{m1}{m3-m2} \times p$$

رابطه (۱-۳)

در این رابطه:

Da معادل دانسیته ظاهری

m1 معادل وزن خشک

m3 معادل وزن غوطه‌وری

m2 معادل وزن اشباع

می‌باشد.

رابطه (۲-۳)

$$Dr = \frac{Da}{D}$$

در این رابطه نیز:

D دانسیته محاسبه شده از قانون مخلوط‌ها

Da نیز دانسیته ظاهری است.

۲-۴-۳ آزمون سختی

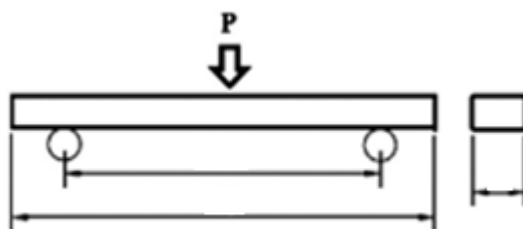
آزمون سختی هریک از نمونه‌ها در قالب مانت قرار گرفته و سپس جهت صیقلی کردن سطح از سنباده-های ۸۰۰ تا ۲۰۰۰ استفاده شد. آزمون سختی توسط دستگاه میکرو سختی سنجی ویکرز ساخت کشور آلمان در دانشگاه صنعتی شاهرود انجام شد.

۳-۴-۳ آزمون استحکام خمشی

استحکام خمشی قطعات به روش خمش سه نقطه‌ای و بر اساس استاندارد ASTM C-1161 محاسبه شد. در این پژوهش از دستگاه آزمون خمش سه نقطه مدل STM-20 واقع در پژوهشگاه مواد انرژی استفاده شد. ابعاد نمونه وایرکات شده با 118×4 mm (عرض \times طول) فک قرارگرفته سپس سنبه با سرعت 5 mm/min روی نمونه اعمال شد استحکام نمونه‌ها در آزمون خمش سه نقطه‌ای بر اساس رابطه زیر محاسبه شد:

$$\sigma = \frac{3 \times P \times S}{2 \times B \times W^2} \quad \text{رابطه (۳-۳)}$$

در این رابطه، $P(N)$ نیروی شکست، $S(mm)$ طول تکیه‌گاه، $B(mm)$ پهنا و $W(mm)$ ضخامت نمونه می‌باشند. مشخصات ابعادی نمونه‌های آماده‌شده برای این آزمون در شکل ۳-۵ نشان داده شده است.



شکل ۳-۵ مشخصات نمونه آماده‌شده برای آزمون خمش.

۳-۴-۴ آزمون اکسیداسیون در کوره

به منظور بررسی مقاومت نمونه‌ها در برابر دمای بالا از آزمون اکسیداسیون در کوره استفاده شد. در این مرحله دما معادل $1400^\circ C$ ثابت در نظر گرفته شد. زمان نگهداری نمونه‌ها نیز 32 ساعت در نظر گرفته شد. نرخ افزایش دمای کوره برای رسیدن به دمای $1400^\circ C$ ، $6^\circ C$ بر دقیقه تنظیم شد. در نهایت نمونه‌ها توزین و وزن آنها قبل و بعد از عملیات اکسیداسیون گزارش شد.

۳-۴-۵ آزمون پراش اشعه ایکس

به منظور آنالیز فازی نمونه‌ها از دستگاه پراش اشعه ایکس مدل PW1730، مجهز به کاتد مس و ساخت شرکت فیلیپس^۱ هلند استفاده شد. برای این منظور از پرتو $\text{Cu K}\alpha$ با طول موج $1/54 \text{ \AA}$ استفاده شد. در این آزمون، اندازه گام^۲ $0/04$ ، زمان اسکن^۳ 1 s/step و زاویه پراش $5-80$ درجه در نظر گرفته شد.

۳-۴-۶ بررسی ریزساختار با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)

برای بررسی ریزساختار و آنالیز عنصری نمونه‌ها قبل و بعد از آزمون شعله، میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل تی اسکن وگا تیری^۴ که به طیف‌سنجی پراش انرژی^۵ مجهز شده بود، استفاده شد.

Philips^۱

Step size^۲

Scan step time^۳

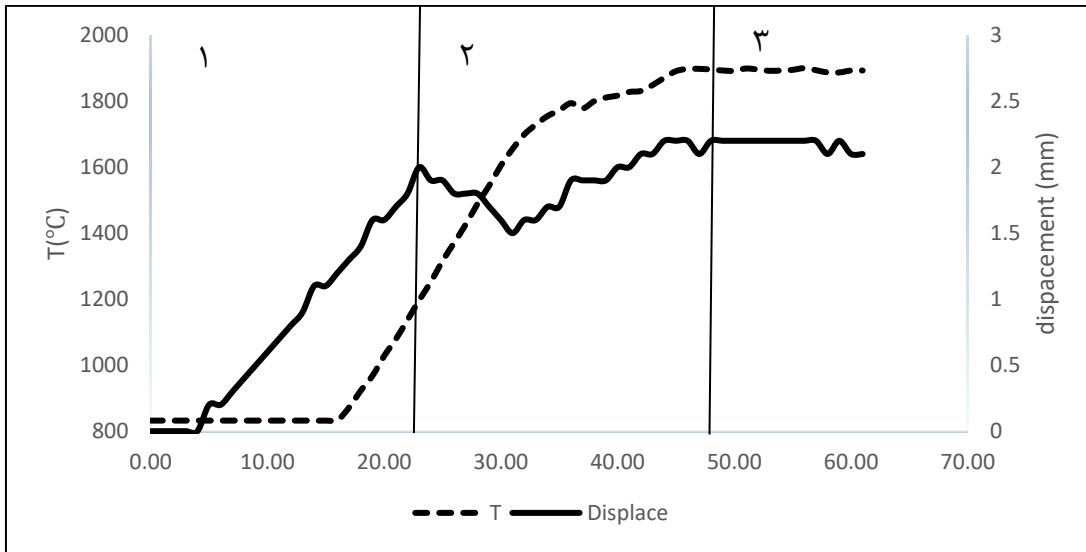
SEM TESCAN-VEGA3^۴

Energy-dispersive X-ray spectroscopy^۵

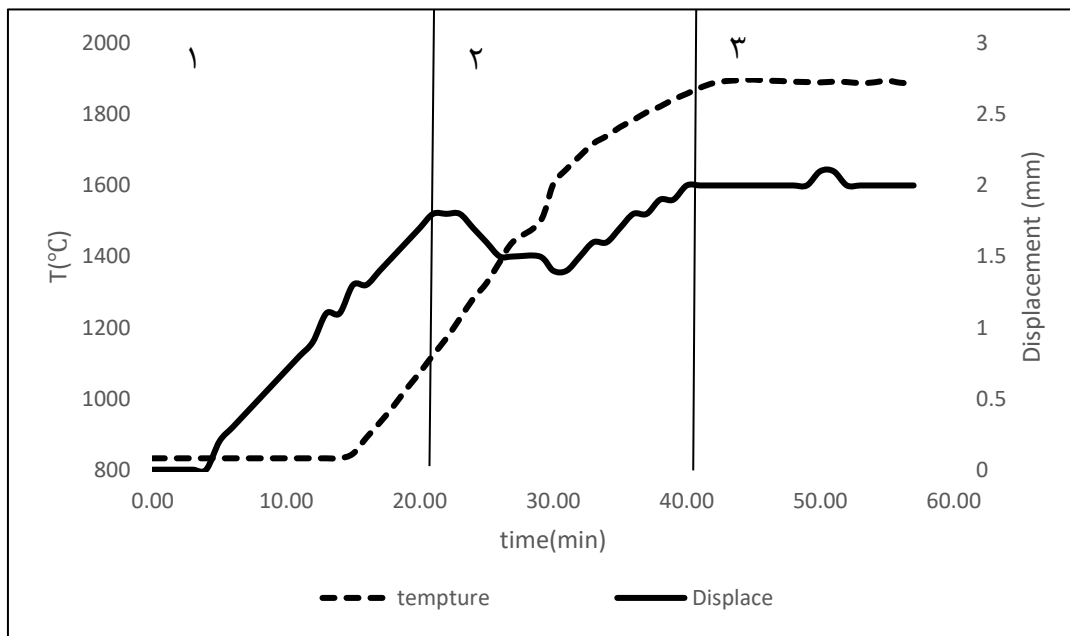
فصل ۴ نتيج و بحث

۴-۱ تراکم‌پذیری کامپوزیت‌ها

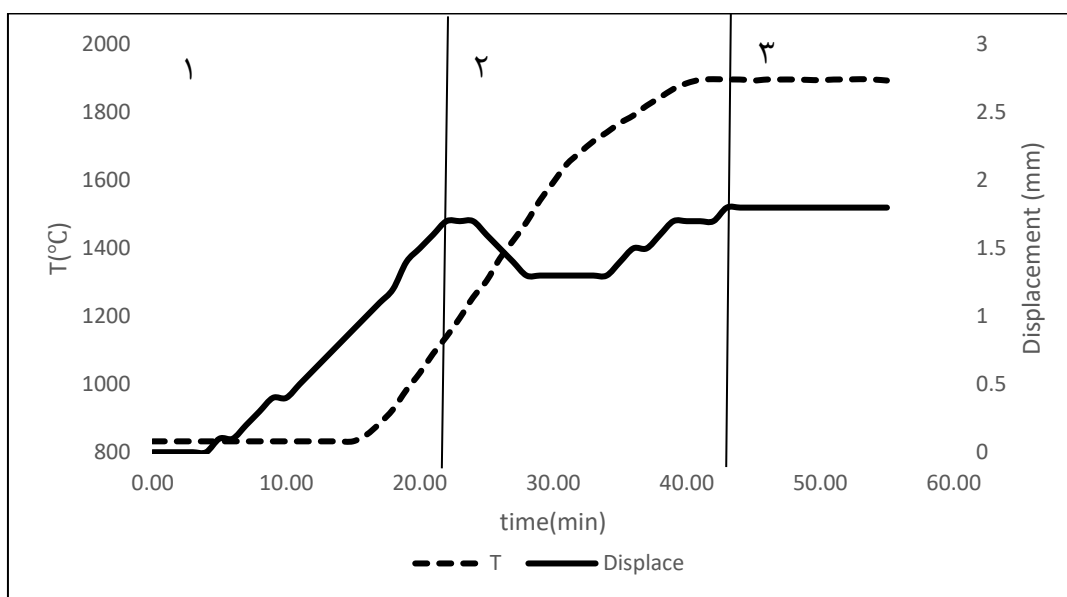
به منظور بررسی چگالش کامپوزیت‌ها بعد از فرآیند SPS، و میزان انقباض آنها منحنی‌های دما-زمان-جابجایی کامپوزیت‌های سینتر شده مورد مطالعه قرار گرفت. در ادامه این نمودارها برای نمونه‌های بدون افزودنی و مقادیر مختلف افزودنی از ۱ تا ۳ درصد وزنی ارائه شده است.



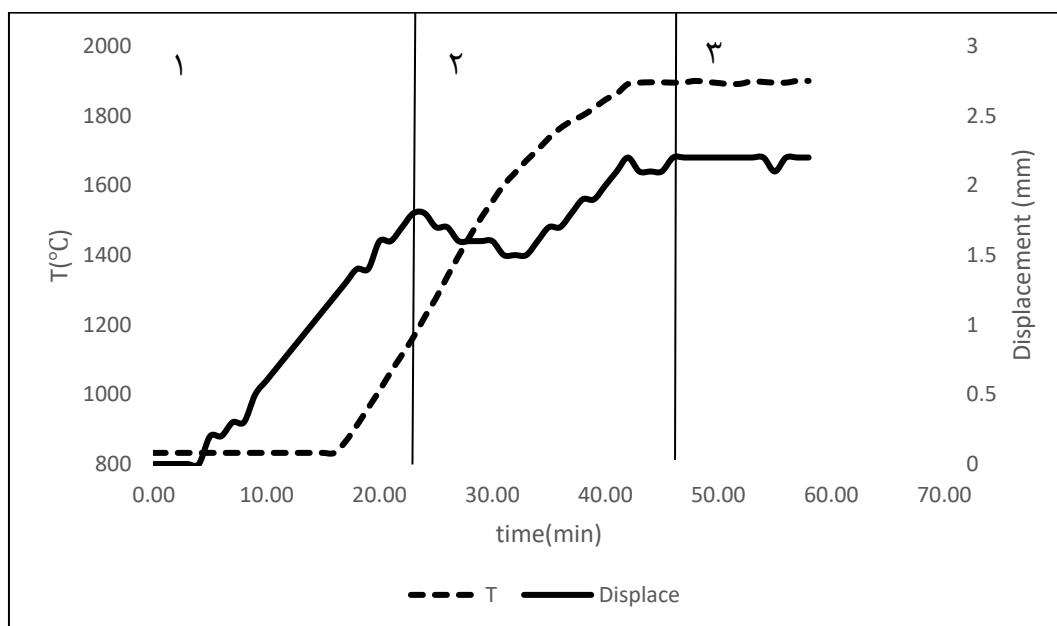
شکل ۱-۴ نمودار دما-زمان-جابجایی نمونه Nd_0 .



شکل ۲-۴ نمودار دما-زمان-جابجایی نمونه Nd_1 .



شکل ۳-۴ نمودار دما-زمان-جابجایی نمونه Nd_2 .



شکل ۴-۴ نمودار دما-زمان-جابجایی نمونه Nd_3 .

مطابق انتظار، در همه نمونه‌ها دما روند افزایشی دارد و در نهایت به یک ثبات رسیده است. همانطور که مشخص است برای نمونه بدون حضور Nd_2O_3 ، دما با شیب بیشتری افزایش یافته است و سریع‌تر به مرحله ثبات رسیده است؛ اما رفته‌رفته با افزایش میزان افزودنی اکسیدی به ساختار، شیب افزایش دما

کاهش داشته است و رسیدن به حداکثر دما با تاخیر روبرو بوده است. علت این پدیده را می‌توان به هدایت حرارتی فاز افزودنی اکسیدی ارتباط داد، رفته‌رفته با افزایش سهم این فاز اکسیدی در ساختار هدایت حرارتی نمونه افت داشته است.

مطابق پیشینه پژوهش نمونه‌های سینتر شده به روش SPS، در منحنی جابه‌جایی برحسب زمان در نمونه‌های کامپوزیتی سینتر شده سه منطقه قابل مشاهده است. منطقه اول نوسان و جابه‌جایی مربوط به آرایش و نظم گرفتن ذرات حین اعمال فشار اولیه، همزمان با افزایش دما را نشان می‌دهد، دقیقاً مطابق آنچه در متالورژی پودر رخ می‌دهد [۱۰-۱۲].

نکته مهمی که در این مرحله رخ می‌دهد و منجر به افزایش بازده حرارتی سیستم می‌گردد، این است که با افزایش فشار، همزمان با افزایش دما، تماس سطح ذرات بیشتر می‌شود و این پدیده باعث افزایش حجم جرقه‌های تولیدی و درنهایت بهبود بازده حرارتی سیستم می‌شود.

همانطور که مشاهده می‌شود، برای همه‌ی نمونه‌ها، در منطقه دوم، تغییر شدیدی در منحنی جابه‌جایی ایجاد می‌شود این تغییرات شدید ناشی از افزایش فشار اعمالی به ذرات پودر حین فرایند سینتر می‌باشد. با اشاره به مطالب پیشینه پژوهش میتوان گفت رشد منطقه اتصال بین ذرات (معروف به گردنه)، تماس بیشتر و حتی کامل بین ذرات و تغییر شکل حجمی به علت فعال شدن مکانیزم‌هایی که برای فعال شدن به افزایش دما نیاز دارند، در این منطقه منجر به انقباض نسبتاً شدید و قابل‌لمس نمونه‌ها می‌شود [۱۳، ۱۴].

برای همه نمونه‌ها، روند جابه‌جایی در منطقه دوم در ابتدا کاهش داشته و سپس مجدد روند افزایشی خود را ادامه داده است. افت جابه‌جایی نشانه انبساط سیستم حین فرایند است، این انبساط می‌تواند ناشی از تبخیر ناخالصی‌های موجود در سیستم از جمله آلودگی‌ها، چربی‌ها و حتی ناشی از آلودگی‌های سطحی ناشی از حضور گرافیت باشد.

همانطور که ملاحظه می‌گردد، در منطقه سوم، شیب افزایش جابجایی بسیار خفیف است. این پدیده نشان می‌دهد سینتر نمونه‌ها در حال تکمیل شدن است. در نهایت دیده می‌شود که منحنی جابجایی تقریباً صاف شده است، در این حالت می‌توان گفت سینتر به مرحله آخر خود رسیده است و ادامه فرایند بیشتر از این مقدار از دما و زمان، منجر به رشد دانه‌ها زمینه کامپوزیت می‌گردد.

مقایسه نتایج نشان می‌دهد استفاده از افزودنی اکسیدی Nd_2O_3 منجر به بهبود سرعت سینتر پذیری نمونه‌ها شده است. این بهبود را می‌توان به خاصیت روانکاری این اکسید که مربوط به ساختار لایه‌ای آن می‌باشد، ارتباط داد. این خاصیت موجب آسان‌تر شدن لغزش ذرات و در نهایت تراکم بهتر مجموعه پودر خواهد شد. پس قابل انتظار می‌باشد که دانسیته نمونه‌ها نیز با استفاده از این فاز اکسیدی بهبود داشته باشد [۱۹، ۲۰].

۲-۴ دانسیته نمونه‌ها

دانسیته نهایی و تخلخل کامپوزیت حاصل در جدول ۴-۱ آورده شده است. نتایج نشان می‌دهد با افزودن Nd_2O_3 تا ۲ درصد وزنی دانسیته کامپوزیت تا ۹۹/۱ درصد بسته به تخلخل باقیمانده افزایش یافته و بعد از آن با افزودن مقدار بیشتر Nd_2O_3 تا ۳ درصد وزنی دانسیته کاهش و تخلخل افزایش یافت.

جدول ۴-۱ مقادیر تخلخل و دانسیته نمونه‌ها

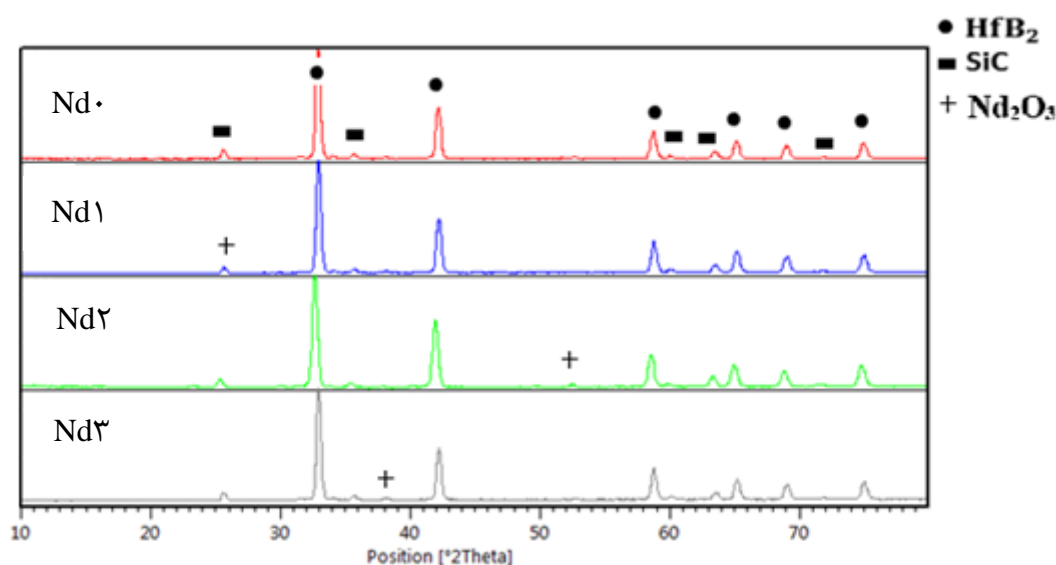
نمونه‌ها	دانسیته تئوری (g/cm^3)	دانسیته ظاهری (g/cm^3)	دانسیته نسبی (%)	تخلخل کل (%)
Nd ₀	۸/۷۵	۸/۵۹	۹۸/۵	۱/۱
Nd _۱	۸/۷۲	۸/۶۲	۹۸/۸	۰/۹۶
Nd _۲	۷/۶۹	۷/۶۲	۹۹/۱	۰/۷۵
Nd _۳	۷/۴۹	۷/۴۷	۹۷/۹	۱/۳

در بررسی سینترپذیری و تراکم‌پذیری کامپوزیت‌های $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ گزارش شده است که معمولاً افزودنی‌های اکسیدی نادر حاکی Re_2O_3 با ناخالصی‌های اکسیدی بر روی سطح SiC و ZrB_2 واکنش کرده و

سینترپذیری کامپوزیت افزایش یافته است [۲۱،۲۲]، Nd_2O_3 با ناخالصی‌های اکسیدی روی سطح دانه-های HfB_2 و SiC واکنش کرده است و یک‌فاز مایع تشکیل داده است که در نتیجه آن سینترپذیری پودرها و دانسیته افزایش یافت.

۴-۳ تحلیل فازها

در شکل ۴-۵ الگوی پراش اشعه ایکس نمونه‌های مختلف حاوی مقادیر ۰، ۱، ۲ و ۳ درصد وزنی افزودنی اکسیدی Nd_2O_3 ارائه شده است. تحلیل فازها نشان می‌دهد نمونه‌ها حاوی فازهای HfB_2 به‌عنوان فاز اصلی و SiC به‌عنوان فاز تقویت کننده می‌باشد. یکی از دلایل عدم وجود هرگونه فاز ناخواسته و مزاحم در ساختار را می‌توان به سرعت بالای سینتر در روش SPS ربط داد.

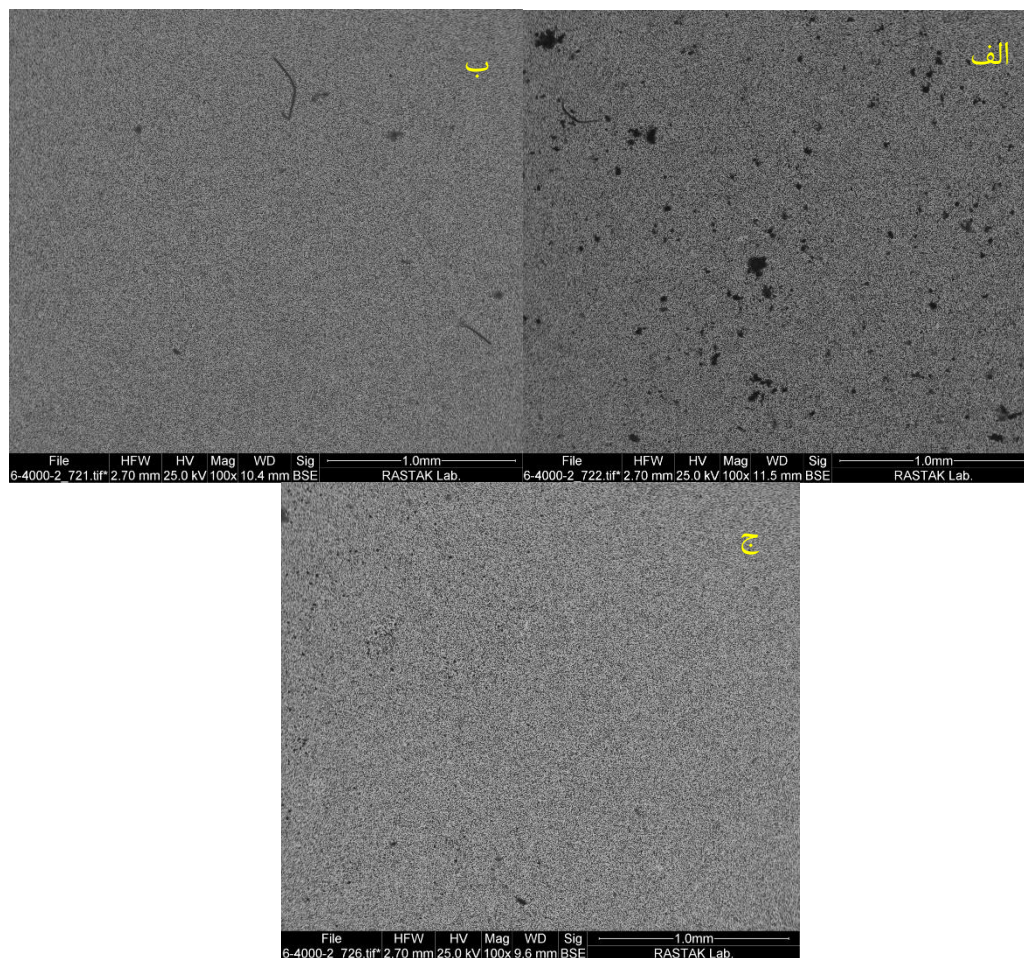


شکل ۴-۵ آنالیز فازی نمونه‌های حاوی مقادیر مختلف افزودنی Nd_2O_3

۴-۴ بررسی ریزساختار و سطح شکست کامپوزیت‌ها

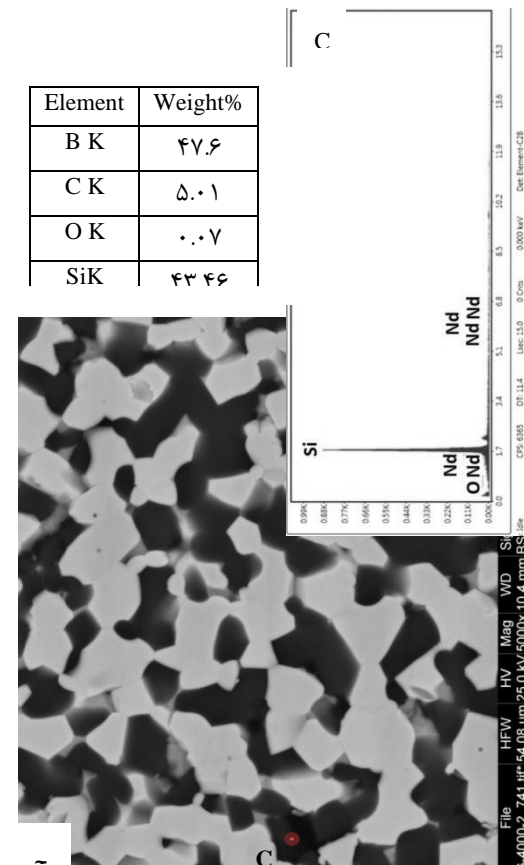
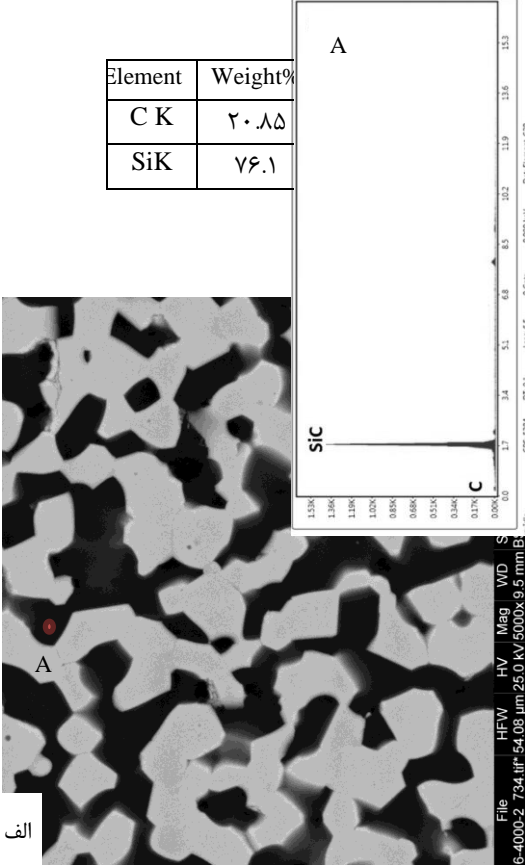
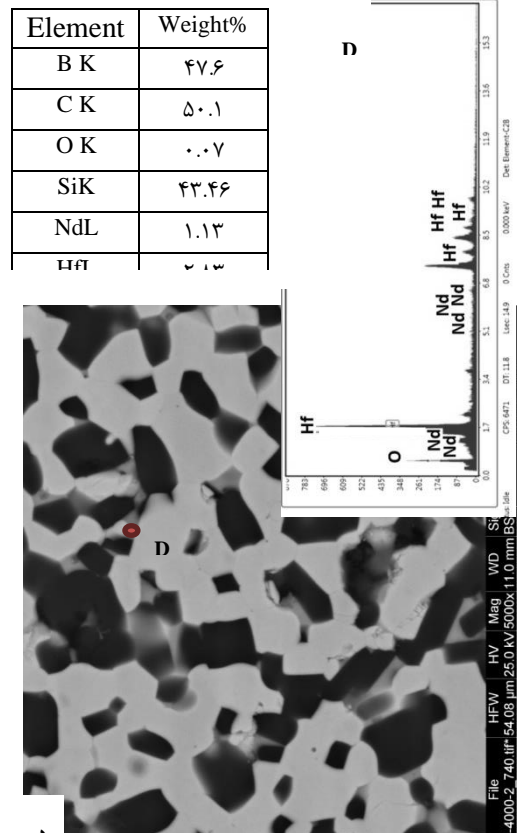
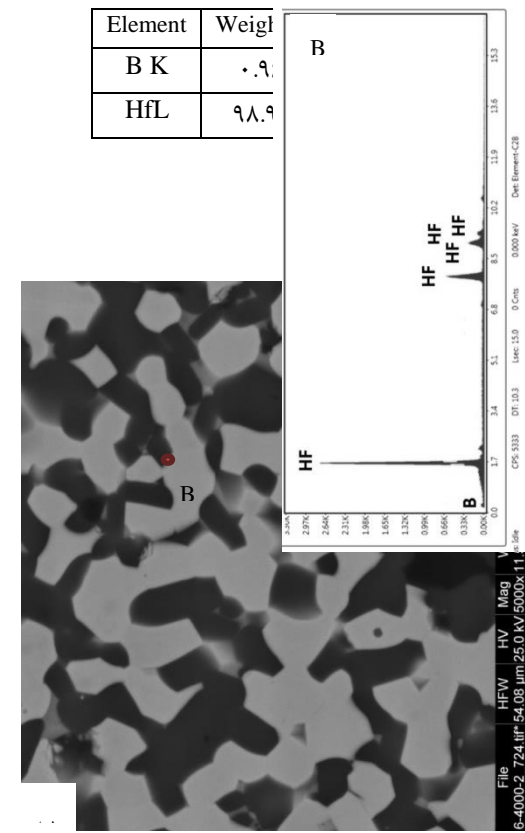
در شکل ۴-۶ تصویر SEM سطح کامپوزیت‌ها بعد از فرایند SPS آورده شده است. سطح کامپوزیت شامل یک پراکندگی غیریکنواخت SiC در سرتاسر زمینه HfB_2 با آگلومره‌های SiC بود.

آگلومره‌های SiC به دلیل اختلاف دانسیته بین SiC ($3/2 \text{ g/cm}^3$) و HfB_2 (10.5 g/cm^3) و در نتیجه اختلاف غیر یکنواخت در طول فرایند آسیا می‌باشد. وجود ذرات Nd_2O_3 با دانسیته نزدیک‌تر به دانسیته SiC ($7/24 \text{ g/cm}^3$)، نسبت به HfB_2 به پراکندگی ذرات کمک کرده و تشکیل آگلومره‌های SiC کاهش یافته است. بدین ترتیب توزیع ذرات SiC در زمینه $\text{HfB}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3\text{-SiC}$ در مقایسه با کامپوزیت $\text{Hf}_2\text{B}_2\text{-SiC}$ یکنواخت‌تر بوده است.



شکل ۶-۴ SEM کامپوزیت‌های حاوی مقادیر مختلف Nd_2O_3 . الف) Nd_0 (ب) Nd_1 (ج) Nd_3 .

چنانچه در شکل (۴-۷) مشاهده می‌شود، با توجه به آنالیز EDS، نواحی تیره فاز SiC و نواحی خاکستری روشن فاز HfB_2 است. آنالیز EDS یک‌لایه نازک شامل O، Si و Nd بروی سطح ذرات SiC نشان می‌دهد. به نظر می‌رسد Nd_2O_3 با SiO_2 موجود روی سطح SiC واکنش کرده و یک‌فاز $\text{Nd}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ را تشکیل می‌دهد.



الف

شکل ۷-۴ تصاویر SEM سطح شکست کامپوزیت‌ها HfB₂-SiC (الف) Nd₀ (ب) Nd₁ (ج) Nd₂ (د) Nd₃

با توجه به دیگرام فازی $\text{SiO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ [۲۳]، یک فاز مایع یوتکتیک ممکن است در دمای 1600°C بین ناخالصی‌های SiO_2 و Nd_2O_3 تشکیل شود. بهبود سینتر پذیری برای سیستم‌های $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ دوپ شده با Re_2O_3 توسط سایر پژوهشگران نیز گزارش شده است که بهبود در تراکم‌پذیری کامپوزیت مربوط به توانایی Re_2O_3 برای تشکیل دادن فاز مایع با ناخالصی‌های اکسیدی موجود بر روی ذرات کاربیدی و بوریدی مرتبط است [۲۴-۲۷].

علاوه بر این در تصاویر SEM و نتایج آنالیز EDS، سطح کامپوزیت‌های $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ ، نواحی خاکستری تیره نیز مشاهده می‌شود که می‌توان به‌عنوان $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ شناسایی کرد. با توجه به دیگرام فازی $\text{HfO}_2\text{-Nd}_2\text{O}_3$ ، Nd_2O_3 با ناخالصی‌های اکسیدی HfO_2 موجود بر روی سطح ذرات HfB_2 واکنش کرده و محلول جامد $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ را تشکیل داده است [۲۸].

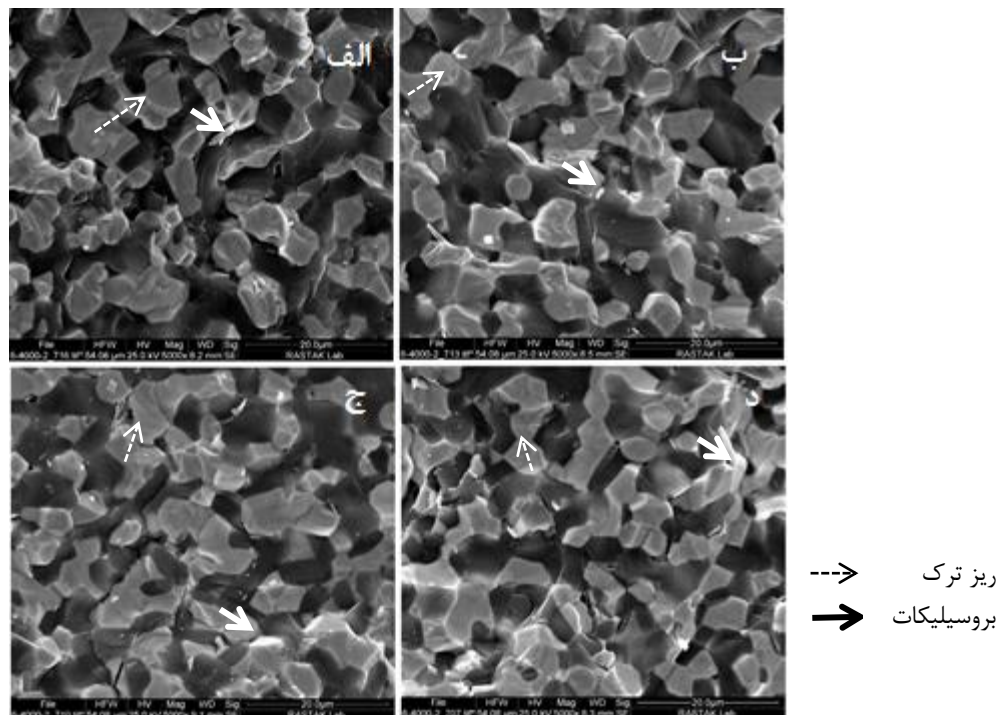
تصاویر SEM و نتایج آنالیز EDS نشان می‌دهد $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ اساساً در محل اتصال چند دانه HfB_2 قرار دارد و علاوه بر این در تماس مستقیم با فاز SiC است.

به‌خوبی شناخته شده است که یک فیلم SiO_2 بروی سطح ذرات SiC و ناخالصی‌های اکسیدی ZrO_2 و B_2O_3 بروی سطح ذرات HfB_2 وجود دارد. این ناخالصی‌های اکسیدی سطحی از تراکم‌پذیری جلوگیری می‌کنند.

در کار پژوهشی حاضر نتایج SEM و EDS نشان می‌دهد که Nd_2O_3 با اکسیدهای سطح واکنش کرده و یک فاز مایع تشکیل می‌دهد و سینترپذیری کامپوزیت‌های $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ از طریق سینترینگ فاز مایع بهبود یافته است. در نتیجه دانسیته (جدول ۴-۱) کامپوزیت‌ها افزایش و میزان تخلخل آنها با افزودن Nd_2O_3 تا ۳ درصد وزنی کاهش یافته است.

مطابق تصاویر SEM و (جدول ۴-۱) با افزودن Nd_2O_3 تا ۳ درصد وزنی و تشکیل مقدار بیشتر فاز $\text{Nd}_2\text{Hf}_2\text{O}_7$ دیرگداز، سینترپذیری کامپوزیت کاهش یافت و در نتیجه آن تخلخل افزایش یافت.

مطابق آنچه در تصاویر SEM (شکل ۴-۸) دیده می‌شود، در برخی نقاط نمونه‌های سینتر شده، ریزترک-هایی در فاز HfB_2 دیده می‌شود. علت ایجاد این ریزترک‌ها را می‌توان به تفاوت در ضریب انبساط حرارتی (k^{-1}) دو فاز SiC (4×10^{-6}) و HfB_2 (6.3×10^{-6}) ارتباط داد. اختلاف در ضریب انبساط حرارتی این دوفازی می‌تواند منجر به ایجاد تنش‌های پسماند فشاری و یا کششی در زمینه و در نهایت ایجاد ریزترک‌ها شود [۱۴].



شکل ۴-۸ تصاویر SEM سطح شکست کامپوزیت‌ها $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ (الف) Nd_0 (ب) Nd_1 (ج) Nd_2 (د) Nd_3 .

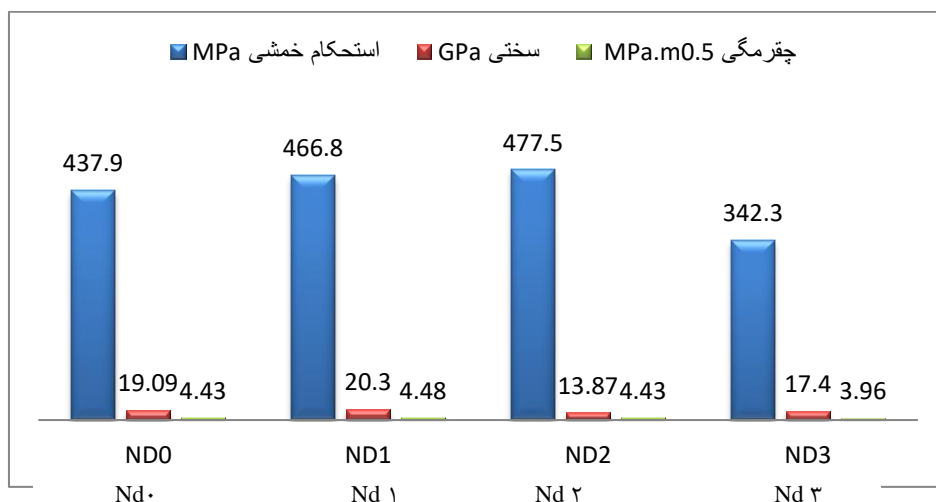
در شکل تصاویر الکترونی روبشی از مقطع شکست کامپوزیت‌های سینتر شده حاوی مقادیر مختلف Nd_2O_3 بعد از فرآیند SPS آورده شده است. با توجه به اینکه در همه نمونه‌ها میزان فاز تقویت کننده SiC ثابت است، با افزایش میزان افزودنی Nd_2O_3 تغییر چشم‌گیری در اندازه دانه‌های زمینه کامپوزیت رخ نداده است. نکته مهم دیگری که تصاویر سطح مقطع شکست نمونه‌ها در اختیار ما قرار می‌دهد، تراکم بالای نمونه‌ها می‌باشد که نشان از انتخاب صحیح پارامترهای فرایند SPS می‌باشد.

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. جابری و همکارانش در کار پژوهشی خود در سینتر کامپوزیت ZrB₂-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 [۲۹]. چنین فاز شیشه‌ای در تصاویر SEM از سطح مقطع کامپوزیت‌های تهیه شده در کار پژوهشی حاضر به‌طور مشهودی قابل‌رؤیت است.

با بررسی سطح شکست کامپوزیت‌های سینتر شده می‌توان گفت مکانیزم شکست کامپوزیت‌ها ترکیبی از شکست درون‌دانه‌ای و بین‌دانه‌ای است. ذرات بیرون زده شده و لبه‌های تیز در تصاویر قابل مشاهده است که می‌تواند مربوط به شکست بین‌دانه‌ای باشد که در مردانه‌ها اتفاق افتاده است. همچنین وجود صفحات نسبتاً تخت نیز نشانه وجود مدشکست درون‌دانه‌ای می‌باشد.

۴-۵ بررسی خواص مکانیکی کامپوزیت‌ها

نتایج حاصل از آزمون‌های مکانیکی برای کامپوزیت‌های HfB₂-SiC حاوی مقادیر مختلف افزودنی Nd₂O₃ بعد از فرآیند SPS در شکل ۴-۹ آورده شده است.

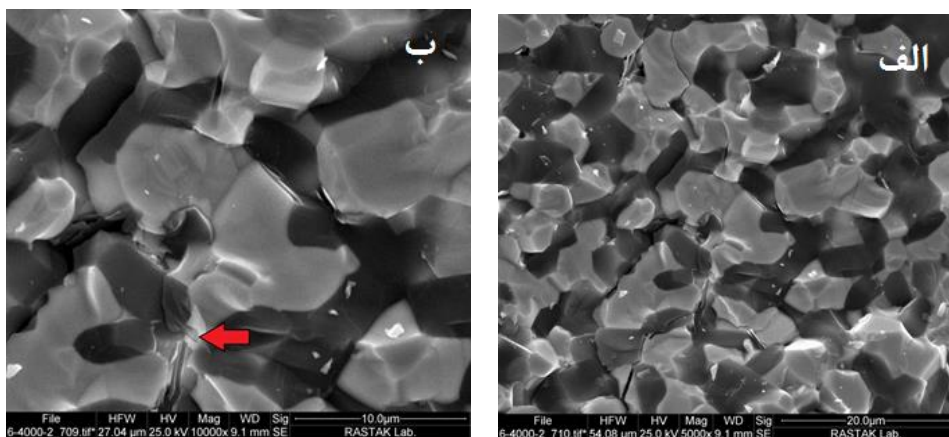


شکل ۴-۹ نمودار تغییرات آزمون‌های مکانیکی.

با توجه به شکل ۴-۹ با افزایش مقدار افزودنی Nd_2O_3 ، مقادیر پارامترهای سختی، استحکام خمشی و چقرمگی کامپوزیت‌ها به ترتیب $19/09 \text{ GPa}$ ، $437/9 \text{ MPa}$ و $4/43 \text{ MPa.m}^{0.5}$ به مقادیر $23/87 \text{ GPa}$ ، $744/5 \text{ MPa}$ و $4/93 \text{ MPa.m}^{0.5}$ افزایش یافته است.

مطابق (شکل ۴-۹) با افزودن Nd_2O_3 تا ۳ درصد وزنی، خواص مکانیکی افت کرده است و مقادیر سختی، استحکام خمشی و چقرمگی به ترتیب به $17/04 \text{ GPa}$ ، $342/3 \text{ MPa}$ و $3/96 \text{ MPa.m}^{0.5}$ کاهش یافت. با افزایش مقدار Nd_2O_3 تا ۲ درصد وزنی، تخلخل باقیمانده تا $0/75$ درصد در کامپوزیت کاهش و متراکم شدن افزایش یافت و در نتیجه آن، خواص مکانیکی کامپوزیت‌ها بهبود یافت. با افزایش مقدار Nd_2O_3 تا ۳ درصد وزنی، تخلخل تا $1/3$ درصد افزایش و منجر شده خواص مکانیکی کاهش یابد.

در ادامه (شکل ۴-۱۰) با هدف بررسی مکانیزم‌های چقرمگی، تصاویر سطح شکست نمونه حاوی ۲ درصد افزودنی Nd_2O_3 ارائه شده است.



شکل ۴-۱۰ الف) نحوه رشد ترک در کامپوزیت حاوی ۲ درصد وزنی افزودنی Nd_2O_3 و ب) متوقف شدن ترک با برخورد به فاز تقویت کننده.

در تصویر الف شکل ۴-۱۰ می‌توان مکانیزم‌های افزایش چقرمگی مانند پل زدن ترک^۱، انحراف ترک^۲ و شاخ ای شدن ترک^۳ را به وضوح مشاهده کرد. هرکدام از این مکانیزم‌ها به علت اینکه بخشی از انرژی ناحیه نوک ترک را مصرف می‌کنند منجر به افزایش چقرمگی نمونه‌ها می‌شود.

همانطور که در تصویر ب شکل ۴-۱۰ دیده می‌شود، ترک بعد از برخورد به فاز تقویت کننده SiC متوقف شده است. این پدیده به این معنی می‌باشد که انرژی ترک کاملاً مصرف شده و زمانی که ترک به ذره تقویت کننده برخورد کرده است توانایی آن را نداشته که ذره را خرد کند و یا با تغییر مسیر از اطراف ذره عبور کند، در نتیجه حضور فاز ثانویه SiC منجر به توقف رشد ترک و در نتیجه بهبود چقرمگی کامپوزیت پایه HfB₂ می‌شود.

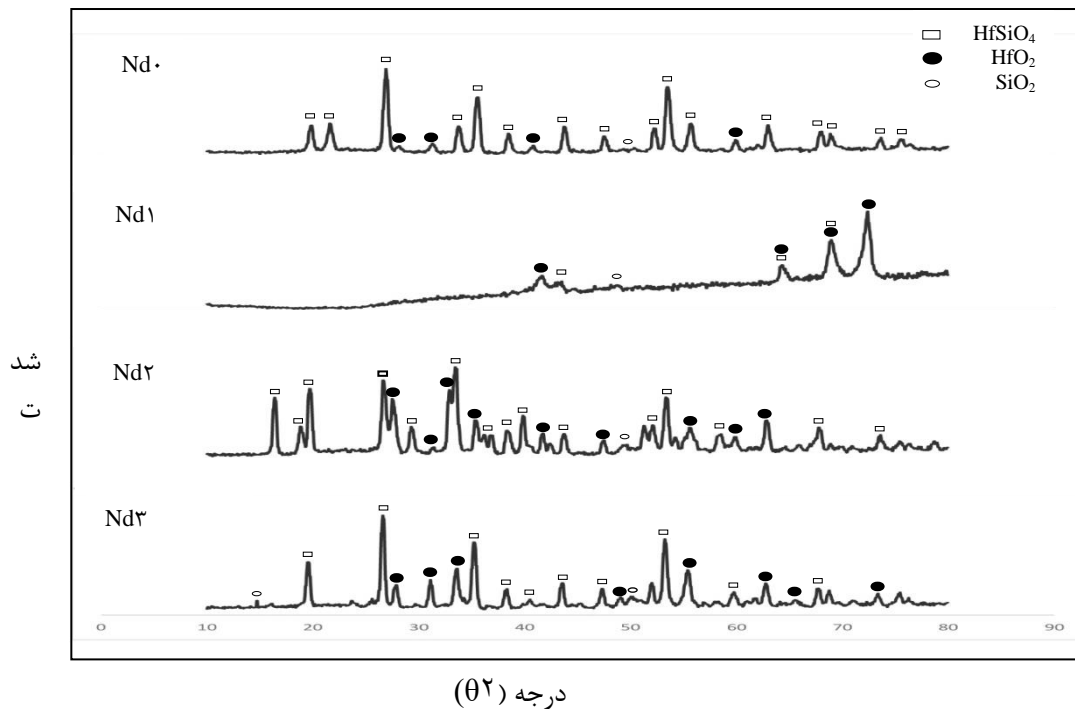
¹ Crack Bridging

² Crack deviation

³ Crack branching

۴-۶ آزمون اکسیداسیون

آنالیز فازی نمونه‌های مختلف حاوی مقادیر مختلف Nd_2O_3 بعد از آزمون اکسیداسیون مطابق آنچه در فصل سوم توضیح داده شده در ادامه ارائه شده است (شکل ۴-۱۱).



شکل ۴-۱۱ آنالیز فازی نمونه‌های اکسید شده حاوی مقادیر مختلف Nd_2O_3 به مدت ۳۲ ساعت، دمای 1400°C

با توجه به الگوی پراش اشعه ایکس فازهای HfO_2 و HfSiO_4 دو فاز اصلی هستند که بعد از اکسیداسیون در دمای 1400°C به مدت ۳۲ ساعت مشاهده شده است.

مطالعات نشان می‌دهد به دلیل اثر قفل کنندگی فاز HfSiO_4 پوشش اکسیدی عاری از عیب و ترک بر روی سطح کامپوزیت حین اکسیداسیون تشکیل می‌شود که سبب مقاومت به اکسیداسیون کامپوزیت‌های پایه HfB_2 می‌شود [۳۰].

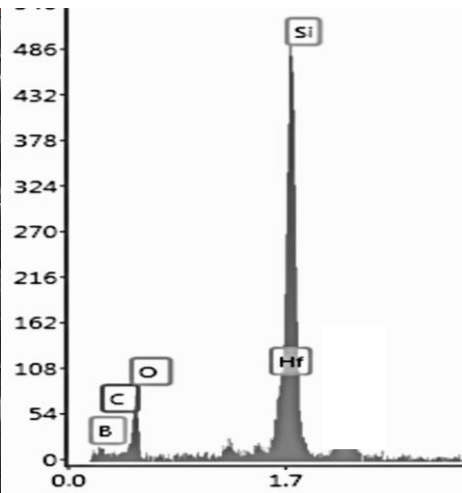
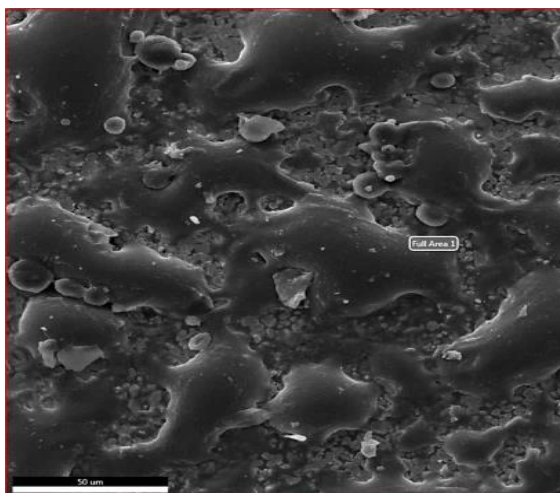
علاوه بر این مقداری فاز SiO_2 نیز بعد از اکسیداسیون مشاهده شده است. تشکیل فازهای HfO_2 و HfSiO_4 و SiO_2 مطابق معادله واکنش‌های زیر اتفاق می‌افتد [۳۱، ۳۲].



مطالعات [۳۳] نشان می‌دهد که B_2O_3 در دماهای بالاتر از 1100°C تبخیر می‌شود و سرعت تبخیر آن نسبت به سرعت تشکیل مذاب این فاز در دمای 1100°C تا 1400°C بیشتر است. این پدیده را می‌توان توجیهی برای عدم حضور جدی فاز B_2O_3 در نتایج آنالیز فازی نمونه‌ها بعد از اکسیداسیون دانست.

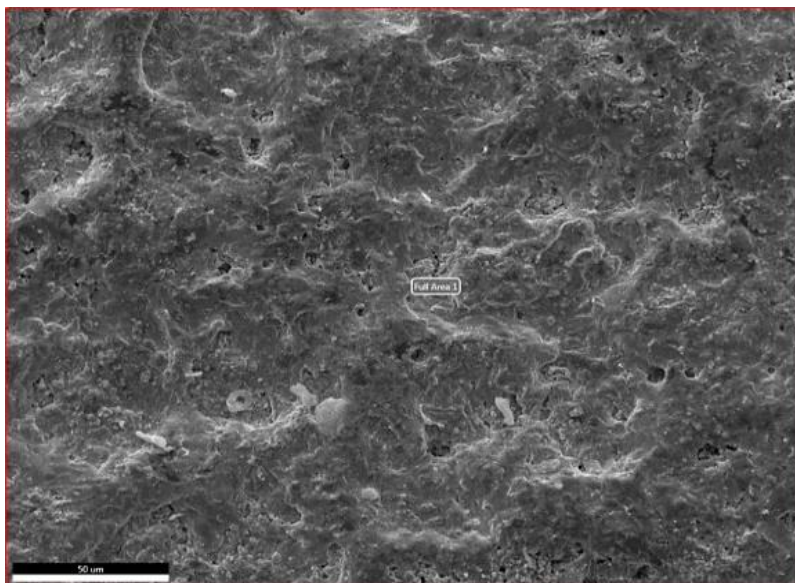


در ادامه تصاویر میکروسکوپ الکترونی سطح کامپوزیت‌ها بعد از اکسیداسیون ارائه شده است.



Nd•

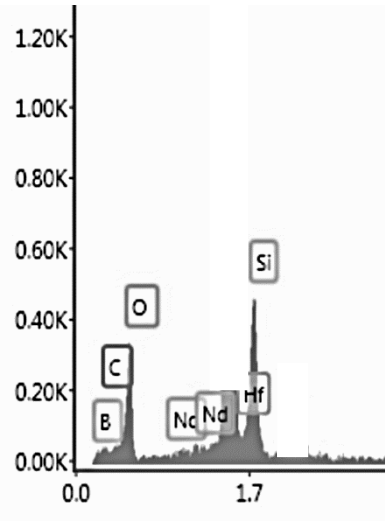
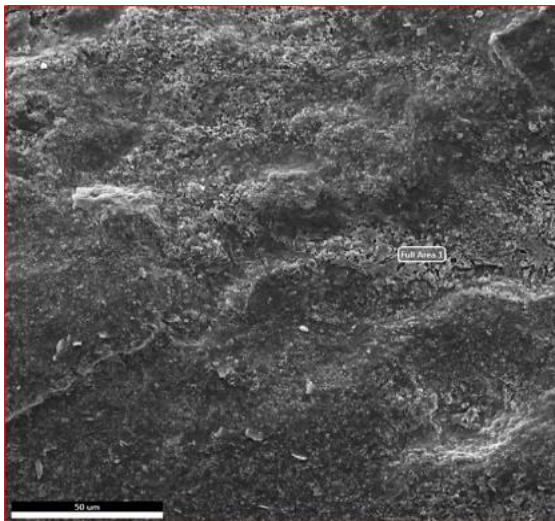
Element	Weight%
B K	۴.۱۱
C K	۵.۴۵
O K	۳۰.۹۹
SiK	۵۶.۸۷
HfL	۲.۵۷



Nd\

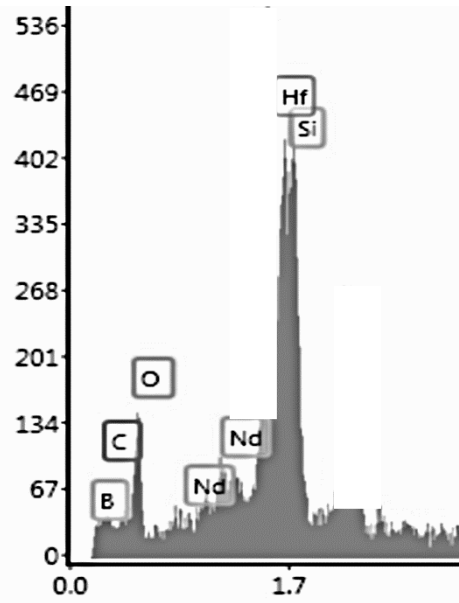
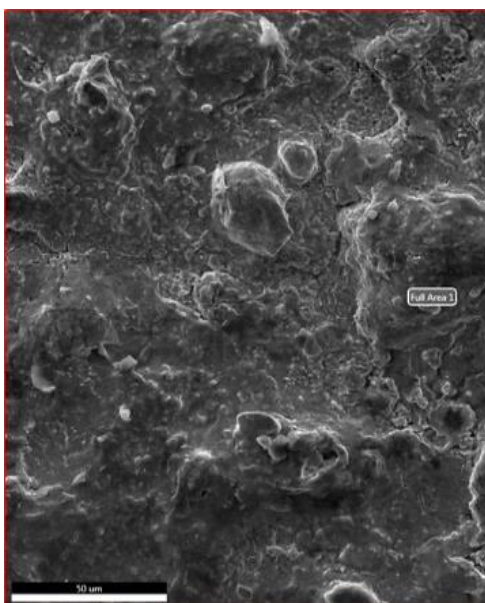
Element	Weight%
O K	۱۴.۰۲
SiK	۳۵.۷۳
NdL	۰.۰۱
HfL	۵۰.۲۵

شکل ۱۲-۴ تصویر SEM به همراه آنالیز EDS از سطح کامپوزیت‌های حاوی مقادیر مختلف افزودنی Nd_2O_3 بعد از اکسیداسیون در دمای 1400°C به مدت ۳۲ ساعت.



Nd₂

Element	Weight%
B K	۰.۳۷
C K	۶.۸
O K	۶۵.۶۸
SiK	۱۷.۶۷
NdL	۰.۰۱
HfL	۱۰.۵۴



Nd₃

Element	Weight%
B K	۰.۳۳
C K	۳.۳۶
O K	۱۷.۳۲
SiK	۲۸.۳۳
NdL	۰.۰۶
HfL	۵۰.۶۱

شکل ۱۳-۴ تصویر SEM به همراه آنالیز EDS از سطح کامپوزیت‌های حاوی مقادیر مختلف افزودنی Nd_2O_3 بعد از اکسیداسیون در دمای 1400°C به مدت ۳۲ ساعت.

همانطور که در شکل ۴-۱۲ مشاهده می‌شود، سطح کامپوزیت‌ها با یک لایه شیشه‌ای بروسیلیکاتی پوشیده شده است. اکسید شدن ذرات SiC و HfB_2 مطابق معادله واکنش‌های ۱ و ۲ منجر به تشکیل لایه

شیشه‌ای به‌طور یکنواخت روی سطح کامپوزیت‌ها شده است. به غیر از نمونه Nd^{+} لایه شیشه‌ای به‌طور یکنواخت بروی سطح کامپوزیت‌های HfB_2-SiC گسترده شده است. بنابراین می‌توان انتظار داشت، کامپوزیت‌های حاوی Nd_2O_3 مقاومت به اکسیداسیون بهتری داشته باشد.

بر روی سطح اکسیداسیون کامپوزیت‌ها تجمعی از کریستال‌ها مشاهده می‌شود که با در نظر گرفتن نتایج XRD و EDS سطح اکسیداسیون این کریستال‌ها HfO_2 و $HfSiO_4$ هستند.

با توجه به نتایج حاصل از بررسی مقاومت به اکسیداسیون کامپوزیت‌های ZrO_2-SiC توسط دی-ویا^۱ و همکارانش [۳۴]، مکانیزم تشکیل فازهای کریستالی در کار پژوهشی حاضر را می‌توان به‌صورت زیر تشریح کرد:

بعد از تشکیل HfO_2 و SiO_2 مطابق واکنش‌های ۱ و ۲، HfO_2 ابتدا در $SiO_2-B_2O_3$ مذاب حل شده و $SiO_2-B_2O_3-HfO_2$ مایع درون لایه شیشه‌ای تشکیل می‌شود. سپس با پیشرفت فرایند اکسیداسیون مایع HSB، به بالای لایه شیشه‌ای جریان می‌یابد. زمانی که B_2O_3 تبخیر می‌شود، ذرات HfO_2 از مایع HSB رسوب می‌کند. علاوه بر این HfO_2 می‌تواند مطابق معادله واکنش ۳ با SiO_2 واکنش کرده و ذرات $HfSiO_4$ تشکیل شده و در کنار HfO_2 رسوب کند. به دلیل نقطه ذوب بالاتر HfO_2 و $HfSiO_4$ (بالاتر از $2500^{\circ}C$) در مقایسه با لایه شیشه‌ای ($1650^{\circ}C$) حضور و توزیع همگن این کریستال‌ها، پایداری لایه شیشه‌ای را بهبود می‌دهد. در سطح لایه اکسیداسیون کامپوزیت‌ها حفره‌هایی مشاهده می‌شود که نتیجه تجمع محصولات گازی ناشی از فرایند اکسیداسیون فعال SiC در دمای $1400^{\circ}C$ مطابق واکنش ۵ و همچنین تبخیر B_2O_3 مطابق واکنش ۴، می‌باشد [۳۵].

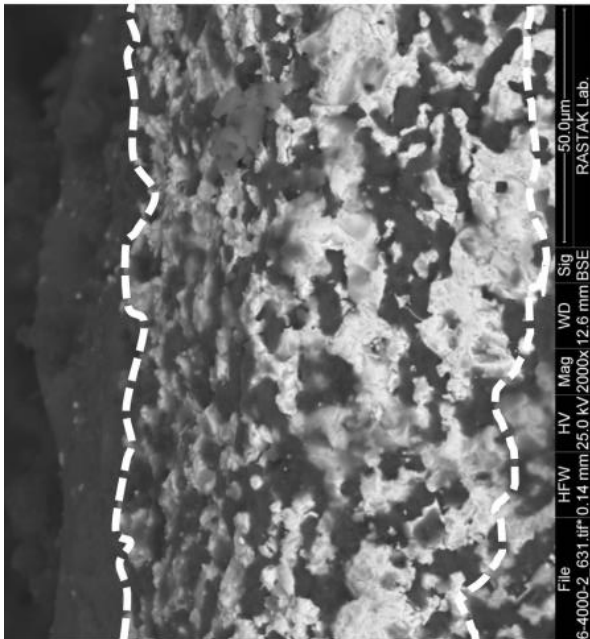
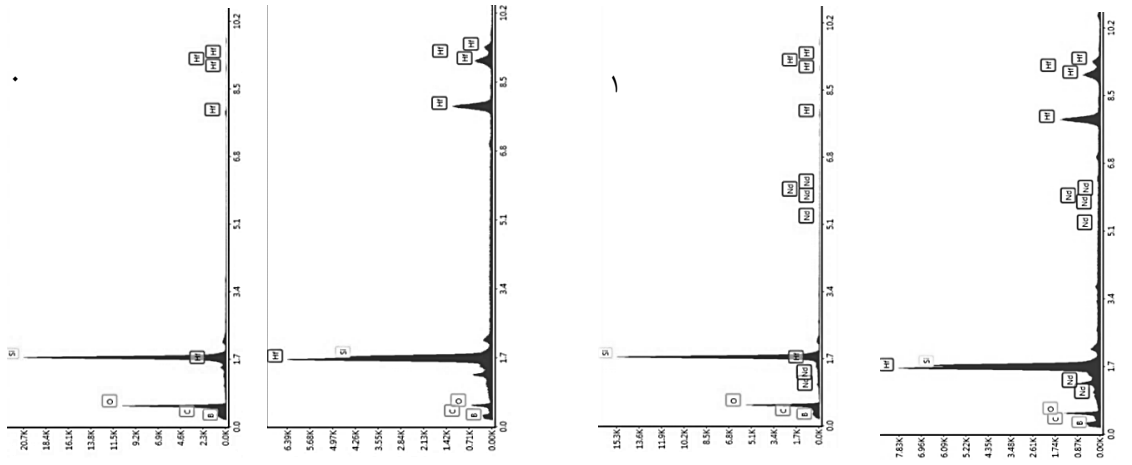


در شکل زیر تصویر سطح مقطع اکسیداسیون کامپوزیت‌های HfB_2-SiC آورده شده است.

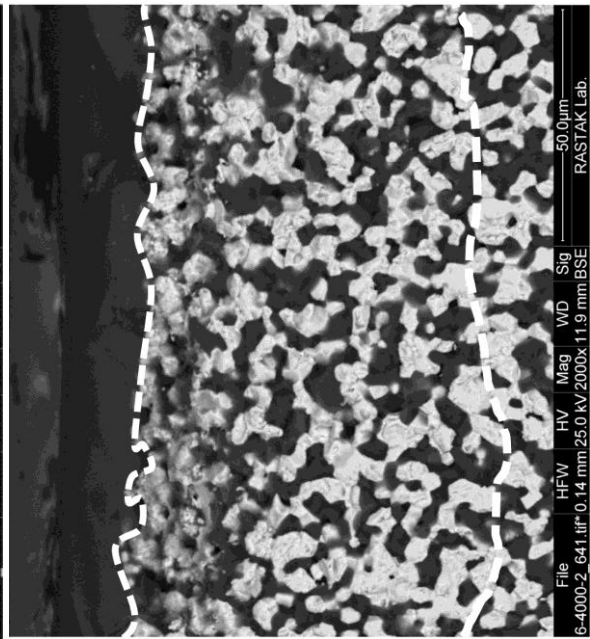
¹ De-Wei et al.

شکل
 ۴-۱۴
 تصویر
 SEM و
 آنالیز
 EDS
 سطح
 مقطع
 اکسیداسی
 ون
 کامپوزی
 ت های
 حاوی
 مقادیر
 مختلف
 Nd_2O_3
 بعد از
 اکسیداسی
 ون در
 دمای $1400^\circ C$
 مدت ۳۲
 ساعت.

Element	Weight%
B K	۳.۳۷
C K	۱۹.۶۲
O K	۵۰.۳۲
Si K	۲۵.۸۹



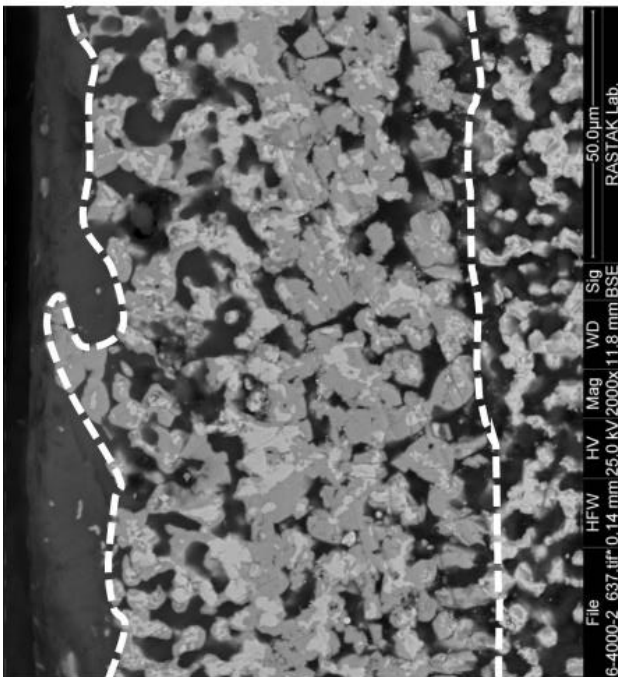
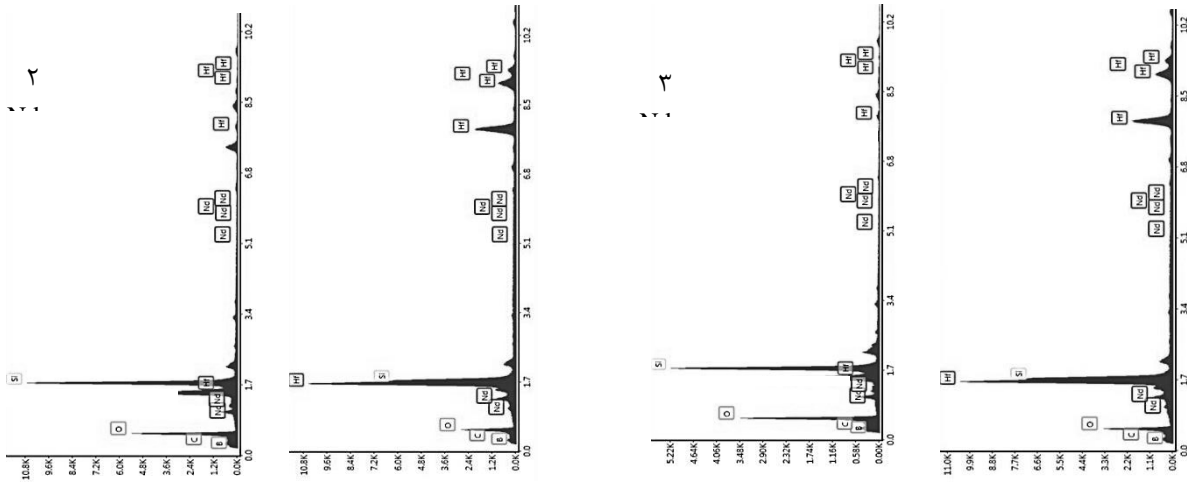
لایه غنی از SiO_2



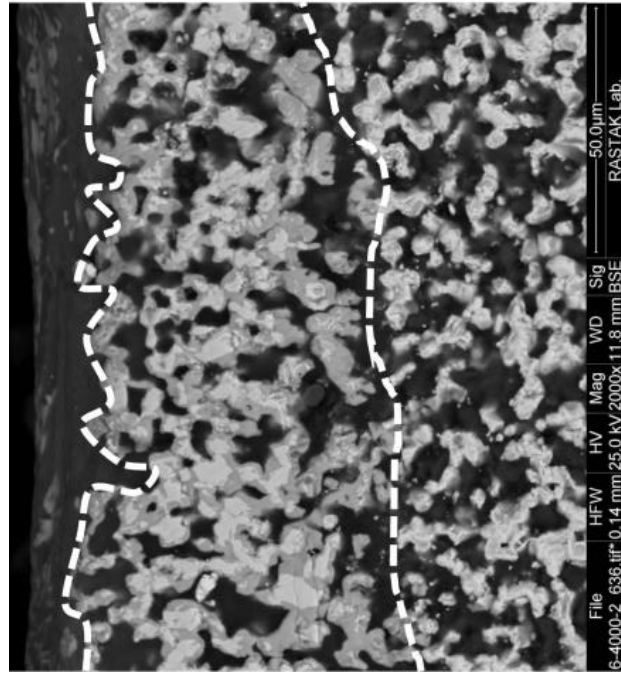
لایه غنی از SiO_2

شکل
 ۴-۱۵
 تصویر
 SEM و
 آنالیز
 EDS
 سطح
 مقطع
 اکسیداسی
 ون
 کامپوزی
 تهای
 حاوی
 مقادیر
 مختلف
 Nd_2O_3
 بعد از
 اکسیداسی
 ون در
 دمای
 $1400^\circ C$
 به مدت
 ۳۲
 ساعت.

Element	Weight%
B K	۱.۴۳
C K	۱۹.۷۹
O K	۴۹.۶۵
Si K	۲۶.۶
NdL	۰.۹۴

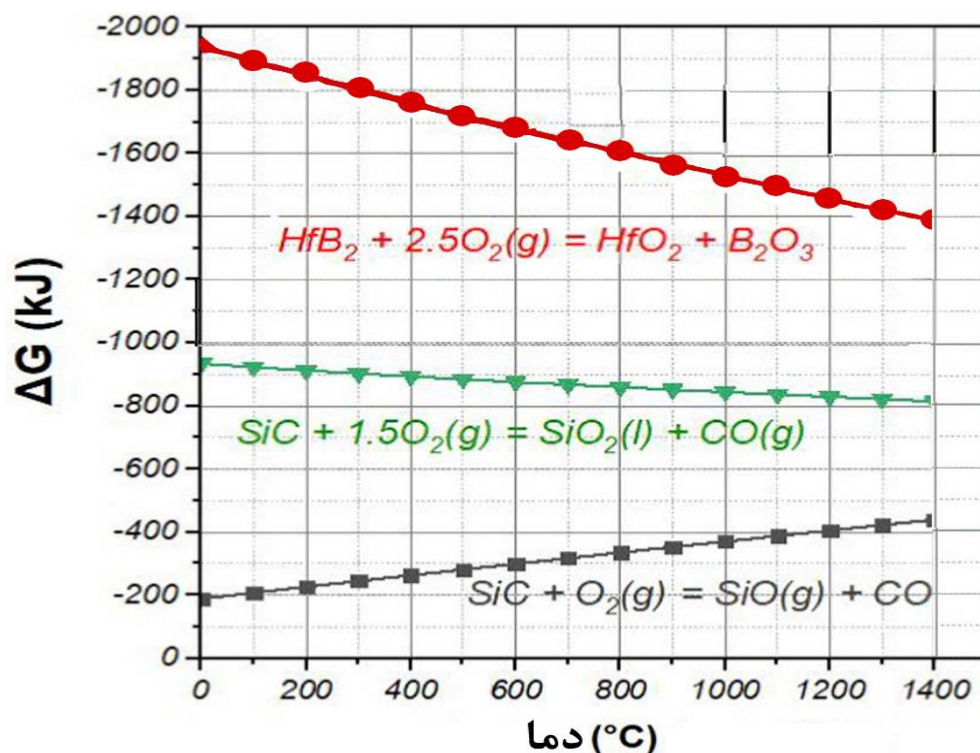


لایه غنی از SiO_2



لایه غنی از SiO_2

همان‌گونه در شکل‌های ۴-۱۳ و ۴-۱۴ مشاهده می‌شود دولایه مجزا بر روی سطح کامپوزیت بعد از اکسیداسیون تشکیل شده است. لایه خارجی لایه غنی از SiO_2 بوده و لایه دوم دارای مقدار متوسط HfO_2 SiO_2 است. بعد از این دولایه کامپوزیت مورد نظر، SiC - HfB_2 را داریم. با توجه به محاسبات ترمودینامیکی واکنش‌های محتمل بین فازهای موجود در کامپوزیت‌ها را می‌توان به صورت زیر شرح داد.



شکل ۴-۱۶ تغییرات انرژی آزاد گیبس با دما برای واکنش‌های احتمالی دما [۳۶].

با توجه به شکل ۴-۱۵ به دلیل انرژی آزاد منفی بالا، واکنش ۲ در محدوده دمای $1400\text{ }^\circ\text{C}$ در کامپوزیت‌های پایه HfB_2 اتفاق افتاده و در نتیجه HfO_2 و B_2O_3 تشکیل شد. اکسید شدن ذرات SiC با توجه به نمودار با انرژی آزاد منفی پایین‌تری رخ می‌دهد، بدین ترتیب ذرات SiC در مرحله بعد اکسید شدند.

اکسیداسیون SiC طی دو مرحله می‌تواند انجام شود. در مرحله نخست طی واکنش ۱ اکسید می‌شود. با توجه به منحنی انرژی آزاد امکان اکسیداسیون SiC در دمای $1400\text{ }^\circ\text{C}$ نیز وجود دارد.

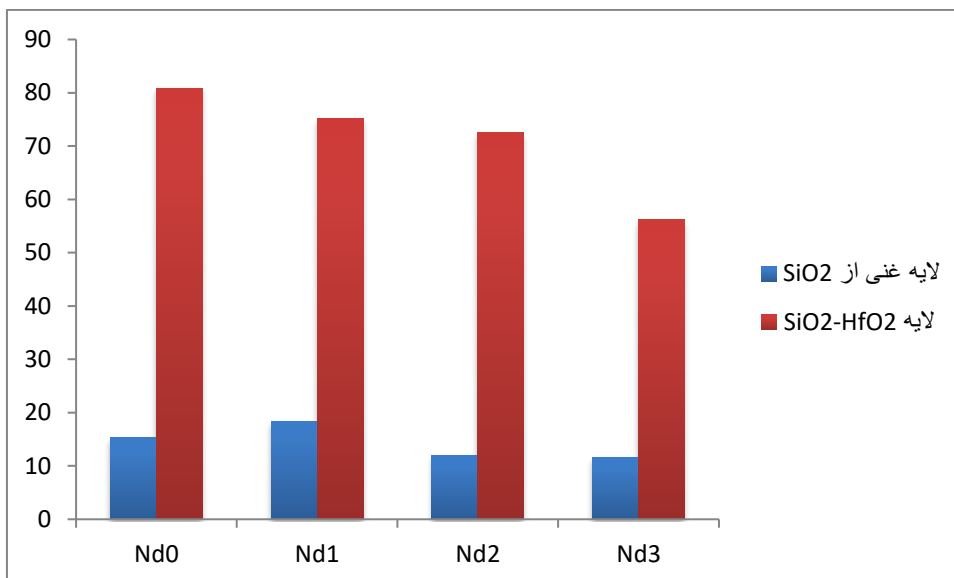
نتایج گزارش شده توسط مشایخ و همکارانش [۳۶] این واکنش در دمایی بالاتر از 1200°C انجام می‌شود. در مرحله دوم از اکسیداسیون SiC، واکنش ۶ انجام شده و در نتیجه آن SiO و CO گازی تشکیل می‌شود.



انجام واکنش‌های ۱ و ۶، به‌طور پی‌درپی می‌تواند منجر به تشکیل یک‌لایه عاری از Si شود. این لایه در کامپوزیت‌های تهیه شده در کار پژوهشی حاضر مشاهده نشد. به نظر می‌رسد فاز شیشه‌ای تشکیل شده از واکنش ۱ تخلخل‌های باقیمانده در کامپوزیت را پر کرده و از انجام واکنش ۶ جلوگیری کرده است. بر اساس گزارش قدمی و همکارانش [۳۷] دو نظریه برای تشکیل نشدن لایه عاری از Si بیان شده است. طبق اولین تئوری SiO_2 تشکیل شده طی واکنش ۱ با ایجاد یک پوشش بر روی سطح کامپوزیت به‌عنوان یک‌لایه سد نفوذی از واکنش ۶ جلوگیری کرده است. بدین ترتیب SiO گازی و در نتیجه لایه عاری از Si تشکیل نشده است.

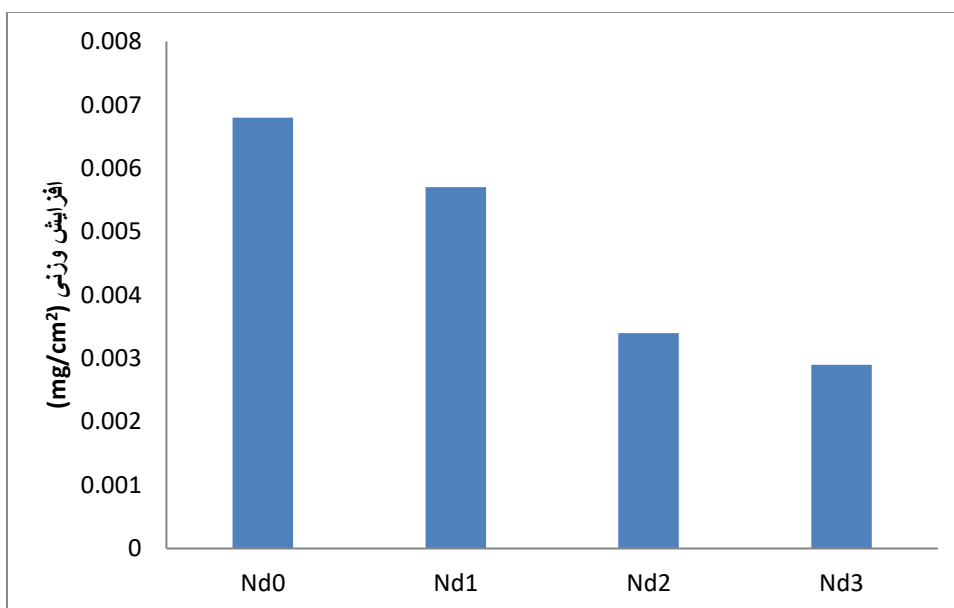
تئوری دوم می‌گوید اگر حتی SiO گازی طی واکنش ۶ تشکیل شود، لایه شیشه‌ای غنی از Si تخلخل‌ها را پر کرده و از خروج SiO گازی جلوگیری می‌کند. بدین ترتیب در کامپوزیت‌های HfB₂-SiC کار پژوهشی حاضر لایه عاری از Si مشاهده نشد.

ضخامت هر یک از لایه‌ها در کامپوزیت‌های پایه HfB₂ در شکل زیر نشان داده شده است.



شکل ۱۷-۴ ضخامت لایه‌های اکسیدی بر روی سطح کامپوزیت‌های حاوی مقادیر مختلف Nd_2O_3 بعد از اکسیداسیون در دمای 1400°C به مدت ۳۲ ساعت.

تغییرات وزن ناشی از اکسیداسیون کامپوزیت‌های $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ نیز در شکل زیر آورده شده است.



شکل ۱۸-۴ تغییرات وزن کامپوزیت‌های حاوی مقادیر مختلف Nd_2O_3 بعد از اکسیداسیون در دمای 1400°C به مدت ۳۲ ساعت.

با توجه به شکل‌های ۴-۱۷ و ۴-۱۸، افزایش Nd_2O_3 در کامپوزیت‌های $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ ضخامت لایه‌های اکسیدی و مقدار افزایش وزن کامپوزیت حین فرایند اکسیداسیون کاهش یافت. به نظر می‌رسد نمونه‌های

Nd³⁺ و Nd²⁺ مقاومت به اکسیداسیون بهتری داشتند. تفاوت اصلی بین لایه‌های اکسیدی در نمونه‌های Nd³⁺ و Nd²⁺ در مقایسه با سایر نمونه‌ها می‌تواند ناشی از مخلوط شدن لایه شیشه‌ای بوروسیلیکاتی با گونه‌های اکسیدی به وجود آمده حین اکسید شدن نمونه‌ها با مقادیر بالاتر Nd₂O₃ باشد.

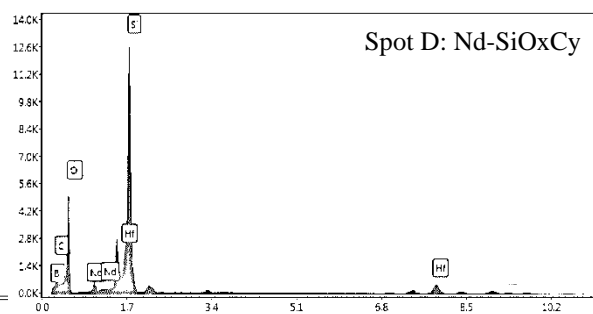
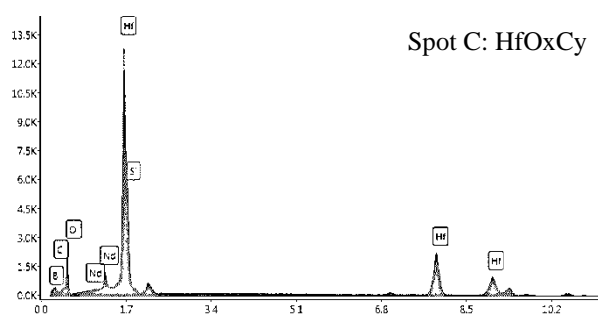
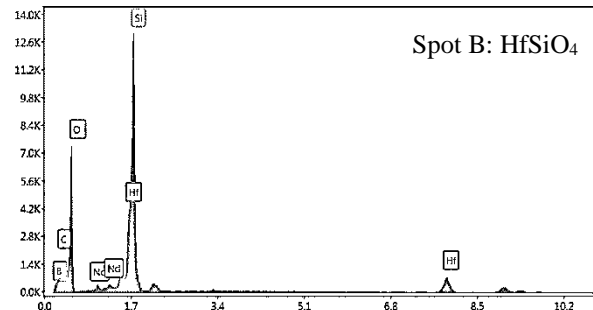
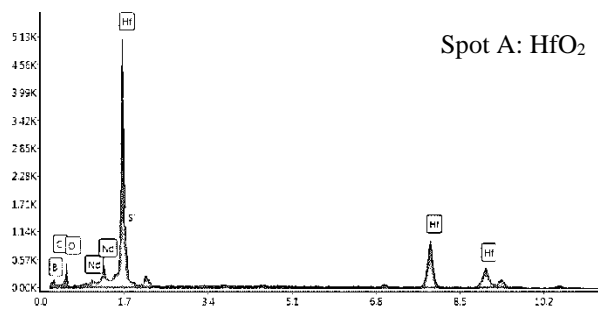
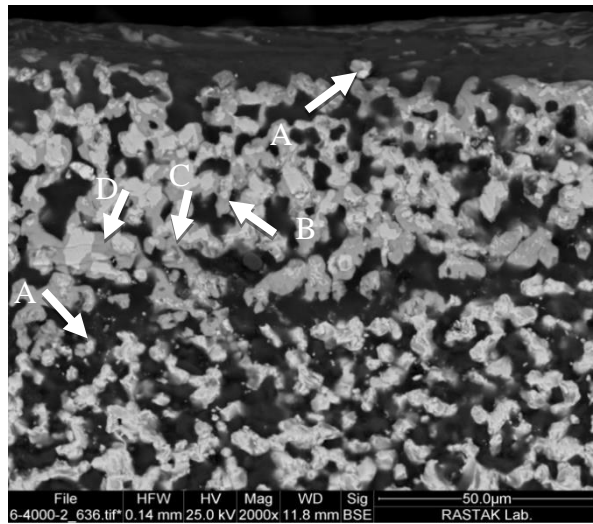
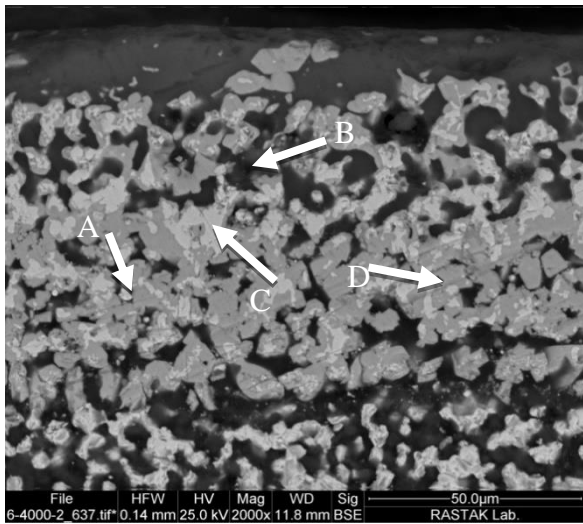
در نتیجه اختلاط این گونه‌های اکسیدی ویسکوزیته لایه شیشه‌ای بوروسیلیکاتی افزایش یافته و به دلیل افزایش نیروهای موینگی لایه بوروسیلیکاتی به‌طور مستقیم به‌طرف سطح بالایی حرکت نکرده و در نتیجه آن مخلوطی با یکنواختی بیشتر بین فازهای شیشه‌ای و اکسیدی به‌وجود آمد.

زاپاتا و همکارانش^۱ [۳۸] در بررسی مقاومت به اکسیداسیون کامپوزیت‌های ZrB₂-SiC به همراه افزودنی La₂O₃ گزارش کردند La₂O₃ در مجاورت با SiC حضور La₂O₃ در فاز بوروسیلیکاتی را ترغیب کرده، بطوریکه سبب افزایش ویسکوزیته، پایداری حرارتی و همچنین کاهش ضریب نفوذ اکسیژن داخل فاز شیشه‌ای می‌شود. بدین ترتیب می‌توان گفت در کار پژوهشی حاضر با افزایش Nd₂O₃ در کامپوزیت‌های HfB₂-SiC و در نتیجه آن افزایش ویسکوزیته فاز بوروسیلیکاتی و کاهش نفوذ اکسیژن درون آن مقاومت به اکسیداسیون کامپوزیت‌ها بهبود یافت.

چنانچه در گزارش نتایج آنالیز EDS مقطع اکسیداسیون نمونه Nd²⁺ مشاهده می‌شود شکل (۴-۱۸)، علاوه بر ذرات HfO₂ و HfSiO₄ ذرات HfO_xCy و Nd-SiO_xCy نیز حین اکسیداسیون کامپوزیت‌های حاوی Nd₂O₃ بالاتر تشکیل شده است.

به نظر می‌رسد حین اکسیداسیون کامپوزیت‌ها HfO₂ تشکیل شده از واکنش ۶ با کربن و Nd₂O₃ با SiC واکنش کرده و Nd-SiO_xCy تشکیل شده است.

¹ Zapat et al.



شکل ۱۹-۴ تصویر SEM و آنالیز EDS از نقاط مختلف سطح شکست بعد از اکسیداسیون در دمای 1400°C به مدت ۳۲ ساعت

زاپاتا و همکارانش [۳۸] گزارش کرده‌اند، با افزودن La_2O_3 به کامپوزیت‌های $\text{MeB}_2\text{-SiC}$ که Me می‌تواند Hf و Zr باشد ترکیبات $\text{Me}_2\text{La}_2\text{O}_7$ و MeOxCy بعد از اکسیداسیون در دمای 1500°C به مدت ۳ ساعت تشکیل شدند. این پژوهشگران فازهای تشکیل شده را به‌عنوان پوشش‌های محافظ جدید برای سرامیک‌های فوق دما بالا معرفی کردند، بطوریکه ضرایب نفوذ اکسیژن کم شده و مقاومت به اکسیداسیون کامپوزیت‌ها برای قرار گرفتن مدت طولانی در شرایط اکسیداسیون افزایش یافت.

بنابراین در کار پژوهشی حاضر با افزودن Nd_2O_3 به کامپوزیت‌های $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ منجر به تشکیل ترکیبات اکسی‌کاربیدی مختلف از Si ، Nd-Si در لایه اکسیدی شد، بطوریکه این ترکیبات به‌طور پیوسته با اکسیژن واکنش کرده و اکسید شدند و در نتیجه نفوذ گونه‌های حاوی اکسیژن به داخل کامپوزیت کم شد. با افزودن مقادیر بیشتر Nd_2O_3 فازهای اکسی‌کاربیدی بیشتری تشکیل شده و مقاومت به اکسیداسیون کامپوزیت افزایش یافت.

به نظر می‌رسد نقش تشکیل ذرات اکسی‌کاربیدی در ایجاد لایه محافظ با پایداری بالاتر در افزایش مقاومت به اکسیداسیون در نمونه Nd_3 در مقایسه با اثر تخلخل در افزایش نفوذ اکسیژن به داخل کامپوزیت و کاهش مقاومت به اکسیداسیون (به دلیل تخلخل بالاتر نمونه Nd_3) بیشتر است.

فصل ۵ : نتایج و مشاهدات

۱-۵ نتایج:

- استفاده از افزودنی اکسیدی Nd_2O_3 منجر به بهبود سرعت سینتر پذیری شد.
- با افزایش میزان فاز افزودنی اکسیدی به نمونه تا ۲ درصد وزنی، دانسیته افزایش و بعد از آن کاهش یافت.
- نتایج آنالیز فازی نشان داد، نمونه‌ها حاوی فازهای HfB_2 به‌عنوان فاز اصلی و SiC به‌عنوان فاز تقویت‌کننده می‌باشد.
- علت وجود برخی ریزترک‌ها در فاز HfB_2 ایجاد تنش‌های پسماند فشاری و یا کششی در زمینه است.
- با افزایش میزان افزودنی Nd_2O_3 ، اندازه دانه‌های زمینه کامپوزیت اندکی کاهش یافت.
- مکانیزم شکست کامپوزیت‌ها ترکیبی از شکست درون‌دانه‌ای و بین‌دانه‌ای است.
- مکانیزم‌های انحراف ترک، پل زدن ترک و شاخه‌ای شدن ترک از مهم‌ترین عوامل بهبود چقرمگی کامپوزیت بود.
- فازهای HfO_2 و HfSiO_4 و SiO_2 و $\text{Nd-SiO}_x\text{Cy}$ و HfO_xCy مهم‌ترین مکانیزم محافظت از کامپوزیت $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ در برابر اکسیداسیون می‌باشد.
- نمونه حاوی ۲ درصد Nd_2O_3 ، خواص مکانیکی و مقاومت به اکسیداسیون بهینه‌ای را به خود اختصاص داد.
- مکانیزم‌های انحراف ترک، پل زدن ترک و شاخه‌ای شدن ترک از مهم‌ترین عوامل بهبود چقرمگی کامپوزیت $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ هستند.
- تشکیل لایه‌ای اکسیدی متشکل از سه فاز HfO_2 و HfSiO_4 و SiO_2 مهم‌ترین مکانیزم محافظت از کامپوزیت $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ در برابر اکسیداسیون می‌باشد.

۵-۲ پیشنهادها

- بررسی تاثیر دما و زمان سینتر مختلف بر خواص فیزیکی و مکانیکی کامپوزیت $\text{HfB}_2\text{-SiC}$.
- بررسی تاثیر روش‌های دیگر سینتر مانند سینتر بدون فشار و سینتر تحت فشار بر خواص گوناگون کامپوزیت $\text{HfB}_2\text{-SiC}$.
- بررسی رفتار حرارتی و مقاومت کامپوزیت $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ در برابر شعله اکسی استیلن.
- بررسی تاثیر مقادیر مختلف SiC بر خواص گوناگون کامپوزیت $\text{HfB}_2\text{-SiC}$.



- [1] F. Monteverde and A. Bellosi, "Development and characterization of metal-diboride-based composites toughened with ultra-fine SiC particulates," *Solid State Sci.*, vol. 7, no. 5, pp. 622–630, 2005, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2005.02.007.
- [2] L. Weng, W. Han, X. Li, and C. Hong, "High temperature thermo-physical properties and thermal shock behavior of metal-diborides-based composites," *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 28, no. 3, pp. 459–465, 2010, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2010.02.005.
- [3] R. Inoue, Y. Arai, Y. Kubota, Y. Kogo, and K. Goto, "Oxidation of ZrB₂ and its composites: a review," *J. Mater. Sci.*, vol. 53, no. 21, pp. 14885–14906, 2018, doi: 10.1007/s10853-018-2601-0.
- [4] W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, I. G. Talmy, and J. A. Zaykoski, "Refractory diborides of zirconium and hafnium," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 90, no. 5, pp. 1347–1364, 2007, doi: 10.1111/j.1551-2916.2007.01583.x.
- [5] P. Wang, H. Li, Y. Jia, Y. Zhang, and R. Yuan, "Ablation resistance of HfB₂-SiC coating prepared by in-situ reaction method for SiC coated C/C composites," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 15, pp. 12005–12012, 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.06.052.
- [6] D. W. Ni, J. X. Liu, and G. J. Zhang, "Pressureless sintering of HfB₂-SiC ceramics doped with WC," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 13, pp. 3627–3635, 2012, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2012.05.001.
- [7] F. Monteverde, "Ultra-high temperature HfB₂-SiC ceramics consolidated by hot-pressing and spark plasma sintering," *J. Alloys Compd.*, vol. 428, no. 1–2, pp. 197–205, 2007, doi: 10.1016/j.jallcom.2006.01.107.
- [8] M. Suarez *et al.*, "Challenges and Opportunities for Spark Plasma Sintering: A Key Technology for a New Generation of Materials," *Sinter. Appl.*, 2013, doi: 10.5772/53706.
- [9] B. Basu, "Advanced Structural Ceramics," *Publ. by John Wiley Sons, Inc., Hoboken, New Jersey. Publ. simultaneously Canada. No.*, 2011.
- [10] S. M. Emami, E. Salahi, M. Zakeri, and S. A. Tayebifard, "Effect of composition on spark plasma sintering of ZrB₂-SiC-ZrC nanocomposite synthesized by MASPSyn," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 1, pp. 111–115, 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.09.118.
- [11] M. Shahriari, M. Zakeri, M. Razavi, and M. R. Rahimipour, "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.*, vol. 93, no. May, p. 105350, 2020, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2020.105350.
- [12] S. Guo, K. Naito, and Y. Kagawa, "Mechanical and physical behaviors of short pitch-based carbon fiber-reinforced HfB₂-SiC matrix composites," *Ceram. Int.*, vol.

- 39, no. 2, pp. 1567–1574, 2013, doi: 10.1016/j.ceramint.2012.07.108.
- [13] M. Ikegami, S. Guo, and Y. Kagawa, “Densification behavior and microstructure of spark plasma sintered ZrB₂-based composites with SiC particles,” *Ceram. Int.*, vol. 38, no. 1, pp. 769–774, 2012, doi: 10.1016/j.ceramint.2011.08.003.
- [14] F. Monteverde, C. Melandri, and S. Guicciardi, “Microstructure and mechanical properties of an HfB₂ + 30 vol.% SiC composite consolidated by spark plasma sintering,” *Mater. Chem. Phys.*, vol. 100, no. 2–3, pp. 513–519, 2006, doi: 10.1016/j.matchemphys.2006.02.003.
- [15] D. Bannykh, A. Utkin, and N. Baklanova, “Effect of chromium additive on sintering and oxidation behavior of HfB₂-SiC ceramics,” *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 11, pp. 12451–12457, 2018.
- [16] C. Piriou, O. Rapaud, S. Foucaud, L. Charpentier, M. Balat-Pichelin, and M. Colas, “Sintering and oxidation behavior of HfB₂-SiC composites from 0 to 30 vol% SiC between 1450 and 1800 K,” *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 2, pp. 1846–1856, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2018.10.075.
- [17] P. Lespade, N. Richet, and P. Goursat, “Oxidation resistance of HfB₂-SiC composites for protection of carbon based materials,” *Int. Astronaut. Fed. - 56th Int. Astronaut. Congr. 2005*, vol. 6, pp. 3577–3587, 2005, doi: 10.1016/j.actaastro.2006.11.007.
- [18] X. hong Zhang, P. Hu, J. cai Han, L. Xu, and S. he Meng, “The addition of lanthanum hexaboride to zirconium diboride for improved oxidation resistance,” *Scr. Mater.*, vol. 57, no. 11, pp. 1036–1039, 2007, doi: 10.1016/j.scriptamat.2007.07.036.
- [19] V. Zamora, M. Nygren, F. Guiberteau, and A. L. Ortiz, “Effect of graphite addition on the spark-plasma sinterability of ZrB₂ and ZrB₂ – SiC ultra-high-temperature ceramics,” *Ceram. Int.*, vol. 40, no. 7, pp. 11457–11464, 2014, doi: 10.1016/j.ceramint.2014.03.130.
- [20] 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 .*, no. April. 2013.
- [21] E. Neubauer and M. Kitzmantel, “Influence of sintering temperature, SiC particle size and Y₂O₃ addition on the densification, microstructure and oxidation resistance of ZrB₂-SiC ceramics,” 2015, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.12.028.
- [22] Guo, W. M., Vleugels, J., Zhang, G. J., Wang, P. L., & Van der Biest, O. (2009). Effects of Re₂O₃ (Re= la, Nd, Y and Yb) addition in hot-pressed ZrB₂-SiC ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, 29(14), 3063-3068.
- [23] R. O. MILLER and D. E. RASE, “Phase Equilibrium in the System Nd₂O₃—SiO₂,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 47, no. 12, pp. 653–653, 1964, doi: 10.1111/j.1151-2916.1964.tb13132.x.
- [24] Vinci, A., Zoli, L., Galizia, P., & Sciti, D. (2020). Influence of Y₂O₃ addition on the mechanical and oxidation behaviour of carbon fibre reinforced ZrB₂/SiC composites. *Journal of the European Ceramic Society*, 40(15), 5067-5075.

- [25] Guo, W. M., Yang, Z. G., Vleugels, J., & Zhang, G. J. (2012). Effect of pressure loading cycle on spark plasma sintered ZrB₂-SiC-Yb₂O₃ ceramics. *Ceramics International*, 38(6), 5293-5297. [26] W. M. Guo, J. Vleugels, G. J. Zhang, P. L. Wang, and O. Van der Biest, "Effect of heating rate on densification, microstructure and strength of spark plasma sintered ZrB₂-based ceramics," *Scr. Mater.*, vol. 62, no. 10, pp. 802-805, 2010, doi: 10.1016/j.scriptamat.2010.02.002.
- [27] Zhang, X., Li, X., Han, J., Han, W., & Hong, C. (2008). Effects of Y₂O₃ on microstructure and mechanical properties of ZrB₂-SiC ceramics. *Journal of alloys and compounds*, 465(1-2), 506-511.
- [28] P. Duran, "PHASE RELATIONSHIPS HfO - La₂O₃ AND HfO - Nd₂O₃," *Ceramurg. Int.*, vol. 1, no. 1, pp. 10-13, 1975.
- [29] M. Jaberi Zamharir, M. Shahedi Asl, N. Pourmohammadie Vafa, and M. Ghassemi Kakroudi, "Significance of hot pressing parameters and reinforcement size on densification behavior of ZrB₂-25 vol% SiC UHTCs," *Ceram. Int.*, vol. 41, no. 5, pp. 6439-6447, 2015, doi: 10.1016/j.ceramint.2015.01.082.
- [30] S. Ghadami, E. Taheri-Nassaj, H. R. Baharvandi, and F. Ghadami, "Effect of in situ SiC and MoSi₂ phases on the oxidation behavior of HfB₂-based composites," *Ceramics International*, vol. 46, no. 12, pp. 20299-20305, 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.05.116.
- [31] S. Ghadami, E. Taheri-nassaj, H. R. Baharvandi, and F. Ghadami, "Effect of in situ SiC and MoSi₂ phases on the oxidation behavior of HfB₂ - based composites," vol. 46, no. May, pp. 20299-20305, 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.05.116.
- [32] P. Wang *et al.*, "Surface & Coatings Technology The effect of HfB₂ content on the oxidation and thermal shock resistance of SiC coating," vol. 339, no. September 2017, pp. 124-131, 2018, doi: 10.1016/j.surfcoat.2018.02.029.
- [33] H. Jin, S. Meng, X. Zhang, Q. Zeng, and 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.*, vol. 36, no. 8, pp. 1855-1861, 2016, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2016.02.040.
- [34] X. Ren, H. Mo, W. Wang, P. Feng, L. T. Guo, and Z. Li, "Ultrahigh temperature ceramic HfB₂-SiC coating by liquid phase sintering method to protect carbon materials from oxidation," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 217, pp. 504-512, 2018, doi: 10.1016/j.matchemphys.2018.07.018.
- [35] Hassan, R., Kundu, R., & Balani, K. (2020). Oxidation behaviour of coarse and fine SiC reinforced ZrB₂ at re-entry and atmospheric oxygen pressures. *Ceramics International*, 46(8), 11056-11065.
- [36] S. Mashayekh and H. R. Baharvandi, "Effects of SiC or MoSi₂ second phase on the oxide layers structure of HfB₂-based composites," *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 17, pp. 15053-15059, 2017, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.08.031.
- [37] S. Ghadami, E. Taheri-Nassaj, H. R. Baharvandi, and F. Ghadami, "Effect of in situ SiC and MoSi₂ phases on the oxidation behavior of HfB₂-based composites," *Ceram. Int.*, vol. 46, no. 12, pp. 20299-20305, 2020, doi: 10.1016/j.ceramint.2020.05.116.

- [38] E. Zapata-Solvas, D. D. Jayaseelan, P. M. Brown, and W. E. Lee, “Effect of La₂O₃ addition on long-term oxidation kinetics of ZrB₂-SiC and HfB₂-SiC ultra-high temperature ceramics,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 34, no. 15, pp. 3535–3548, 2014, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.06.004.

Abstract

In the family of ultra-high temperature ceramics, compounds such as HfB_2 have a unique combination of mechanical and physical properties of high heat shock resistance. Therefore, such materials are attractive options for high temperature structures (above $2000\text{ }^\circ\text{C}$). A common problem in the production of industrial parts from these compounds is the high sinter temperature. For this reason, other oxide or carbide compounds are used as sinter aids. In this research, an attempt has been made to use SiC as the second phase of booster and sinter assistance in the production of HfB_2 components by SPS method. For further investigation, samples containing 20% by volume of SiC and different amounts of Nd_2O_3 (zero, 1, 2 and 3% by volume) were sintered at $1900\text{ }^\circ\text{C}$ for 15 minutes. In this study, XRD tests, EDS elemental analysis, scanning electron microscopy (SEM) were used to study the microstructure, phases and elements in the samples. Archimedes test was used to evaluate the density of samples. Finally, the samples were exposed to oxidizing medium for 32 hours at $1400\text{ }^\circ\text{C}$ and studied. The results showed the best density, stiffness, flexural strength for the sample containing 2% by volume of Nd_2O_3 . The results of the study of oxidized samples also showed that the best resistance to oxidation was obtained for samples containing 2% by volume of Nd_2O_3 . Also, the mechanism of resistance of this composite against oxidation is the formation of an oxide layer containing three phases of HfO_2 , HfSiO_4 and SiO_2 .

Keywords: HfB_2 - SiC , Ragging, booster, hardness, oxidation resistance, glass layer



Shahrood University of
Technology

Faculty of Chemical and Materials Engineering

M.Sc. Thesis in Ceramic Materials Engineering

The effect of adding rare earth elements on the oxidation resistance of HfB₂-SiC composite

By: Younes Hanifeh

Supervisors:

Dr. Maryam Shojaei Baha Abad

Dr. Mohamad Jafar Molaei

February 2022