

سینتر نانو کامپوزیت ZrB₂-SiC-ZrC با استفاده از جرقه پلاسما (SPS) از پودرهای سنتز شده به روش MASPS

سید محسن امامی^{۱*}، اسماعیل صلاحی^۲، محمد ذاکری^۳، سید علی طیبی فرد^۴

۱- دکتری، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

۲- استاد تمام، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

۳- دانشیار، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

۴- دانشیار، پژوهشکده نیمه‌هادی‌ها، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

* عهده دار مکاتبات: sm.emami@merc.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۴/۱۲، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۸/۲۰)

چکیده: در این پژوهش از پودر نانو کامپوزیتی ZrB₂-SiC-ZrC سنتز شده به روش MA-SPS که روش سنتز جدیدی برای این کامپوزیت محسوب می‌شود، جهت سینتر کامپوزیت ZrB₂-SiC-ZrC از روش SPS استفاده شد. در این پژوهش سازکار سینتر شدن به وسیله نمودارهای مستخرج از فرایند SPS شامل نمودار جابجایی-دما-زمان، سرعت جابجایی - دما و سرعت جابجایی - زمان بررسی شد. فرایند سینتر شدن کامپوزیت در دمای ۱۷۵۰°C و زمان ۱۷ دقیقه کامل شد. با استفاده از الگوی پراش اشعه X و روش ریتولد، میانگین اندازه کریستالیت‌های فازهای ZrB₂، SiC و ZrC به ترتیب ۶۷، ۶۲ و ۵۶ نانومتر به دست آمد. سینتر این کامپوزیت با پودرهای سنتزی جدید موجب ساخت قطعه‌ای با دانسیته نسبی ۹۹/۳٪، استحکام خمشی ۵۶۳ MPa، سختی ویکرز ۱۸ GPa و چقرمگی شکست ۴/۹ MPa.m^{1/2} شد. تصاویر FESEM از نمونه سینتر شده نیز ساختاری چگال و یکنواخت را نشان داد که سه فاز ZrB₂، SiC و ZrC به خوبی به یکدیگر متصل شده و پیوستگی مناسبی دارند.

واژه‌های کلیدی:

زیرکونیم دی بوراید (ZrB₂)، کاربید سیلیسیم (SiC)، کاربید زیرکونیم (ZrC)، سینتر با جرقه پلاسما (SPS)، نانو کامپوزیت.

۱- مقدمه

ترکیب‌های دیرگداز همچون کاربیدها و بوراید‌های سرامیکی با نقطه ذوب بالا، سختی زیاد، خستگی بودن شیمیایی و مقامت به اکسید شدن خوب، شناخته می‌شوند. این ترکیب‌های دیرگداز تحت عنوان سرامیک‌های دما بالا (UHTC) نام گذاری شده‌اند [۱]. از بین بوراید‌های موجود ZrB₂ و HfB₂ به عنوان مواد

سرامیکی فوق دما بالا در صنایع هوا-فضا شناخته می‌شوند که علت این امر ویژگی‌های منحصر به فرد این دو نسبت به سایر مواد است. از طرفی هزینه تولید کمتر دی‌بوراید زیرکونیم و نیز چگالی کمتر آن نسبت به دی‌بوراید هافنیم، منجر به انتخاب آن در کاربردهای هوا-فضا شده است [۲]. اما این سرامیک دارای معایبی نیز هست. از جمله این معایب می‌توان به مشکل بودن

پرس داغ اصلاح شده هستند می توان به سرعت گرمادهی بسیار سریع و زمان سینتر بسیار کوتاه دست یافت. علاوه بر این در این روش ها رشد دانه به شدت محدود شده و بنابراین امکان دستیابی به ریزساختارهای بسیار ریز و ظریف وجود دارد. از طرف دیگر چگالی نهایی نیز بسیار نزدیک به چگالی تئوری خواهد بود. [۸-۱۰].

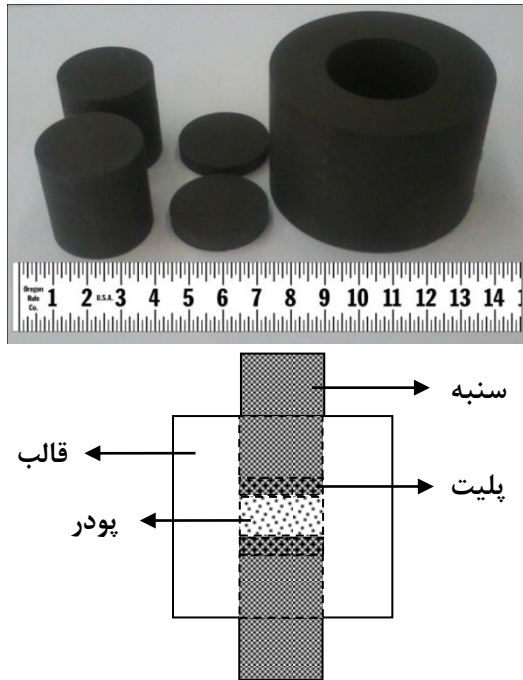
در مقاله ای اسنایدر و همکارانش [۱۱] ارتباط بین ترکیب/ ریزساختار/خواص را برای سینتر سرامیک فوق دما بالای $ZrB_2-SiC-ZrC$ در دمای $1800^\circ C$ و زمان کلی ۱۷ دقیقه به روش SPS بررسی کردند. همچنین کامپوزیت $ZrB_2-SiC-ZrC$ به روش RHP این بار در دمای $1800^\circ C$ با استفاده از پودرهای زیرکونیم، سیلیکون و B_4C سینتر شد و خواص گوناگونی از کامپوزیت حاصل مورد ارزیابی قرار گرفت. گزارش شد که حضور ZrC فرایند متراکم سازی و چقرمگی شکست کامپوزیت را بهبود می بخشد [۱۲]. در پژوهش دیگری میدری و همکارانش [۱۳] سینتر کامپوزیت $ZrB_2-30ZrC-10SiC$ را با استفاده از دو روش SPS و HP با هم مقایسه کردند. در روش SPS سینتر در دمای $2100^\circ C$ به مدت ۲ دقیقه (dwell time) انجام شد. در روش HP سینتر به مدت ۴۰ دقیقه (soaking time) در دمای $1870^\circ C$ به همراه $3/7 Si_3N_4 vol. \%$ به عنوان کمک سینتر انجام شد. زمان کلی فرایند برای حصول بیشترین چگالی برای روش SPS (۲۳ min) بسیار کمتر از روش HP (۱۴۰ min) گزارش شد. در هر دو روش ریزساختار ریز (بیشینه اندازه ذره $= 0.3 \mu m$) و همگن بود.

در پژوهش حاضر با توجه به اینکه تا به حال پودر نانوکامپوزیتی $ZrB_2-SiC-ZrC$ به روش MASPS سنتز نشده است و از این پودر سنتزی نیز برای سینتر قطعات کامپوزیتی بر پایه ZrB_2 استفاده نشده است، لذا سینتر پودر سنتزی جدید - که روش سنتز آن در پژوهش قبلی نویسندگان [۱۴] ارائه شده است و مقایسه خواص کامپوزیت نهایی به دست آمده با این روش، کار جدیدی است که توسط سایر محققان کمتر مورد توجه قرار گرفته است.

فرایند ساخت به دلیل حضور ناخالصی های اکسیدی روی سطح ذرات دی بوراید، مقاومت به اکسید شدن ضعیف به دلیل تشکیل لایه متخلخل زیرکونیا و نیز فشار بخار بالای اکسید بور مذاب و همچنین گرانیروی پایین اکسید بور، خواص مکانیکی ضعیف و ... اشاره کرد.

به منظور رفع مشکلات ذکر شده از افزودنی هایی استفاده می کنند. لازم به اشاره است که از این افزودنی ها هم به عنوان کمک سینتر و هم به عنوان فاز ثانویه (تقویت کننده) استفاده می شود [۳-۵]. معروفترین و پرکاربردترین این افزودنی ها کاربیدهای سیلیسیم و زیرکونیم است. افزودن SiC به ZrB_2 سه مزیت دارد. اول آنکه SiC به عنوان کمک سینتر عمل می کند و متراکم سازی در دماهای پایین تر را ساده می کند. دوم آنکه SiC موجب بهبود مقاومت به اکسید شدن و ساییدگی دما بالا می - شود. سوم آنکه، SiC خواص (ترمو) مکانیکی مربوط به کاربردهای فضایی ZrB_2 را بهبود می دهد [۶]. از سوی دیگر ZrC نیز یکی دیگر از مواد مناسب است که می تواند به عنوان یک کمک سینتر و فاز تقویت کننده خوب به ZrB_2 اضافه شود. کاربید زیرکونیم خود به عنوان یکی از مواد سرامیکی فوق دما بالا محسوب می شود. این کاربید دارای نقطه ذوب $3530^\circ C$ استحکام بالا، رسانش گرمایی و الکتریکی زیاد و پایداری شیمیایی با کاربرد دما بالای بسیار خوب است. بنابراین ZrC می تواند به عنوان ساختاری دما بالا که در زمینه های هوافضایی کارایی دارد استفاده شود [۷]. بنابراین جای تعجب نیست که تلاش های بیشتری به توسعه کامپوزیت های فوق دما بالای $ZrB_2-SiC-ZrC$ و کامپوزیت های $ZrB_2-SiC-ZrC$ نسبت به سرامیک های فوق دما بالای ZrB_2 معطوف شده است.

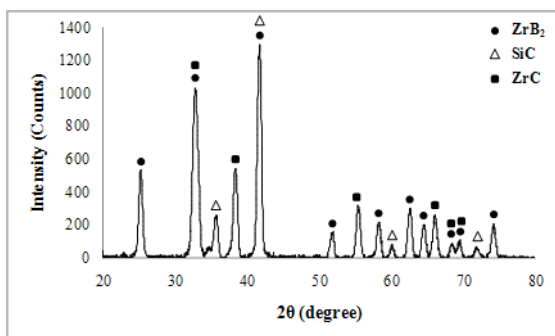
برای ساخت قطعات از جنس سرامیک های UHTC به فرایندهای سینتر با فشار و دماهای بسیار بالا نیاز است. بر این اساس امروزه برای تولید این سرامیک ها از روش هایی مانند روش سینتر قوس پلاسما (SPS)، سینتر بدون فشار (PS)، پرس گرم واکنشی (RHP) و سینتر قوس پلاسما واکنشی (RSPP) استفاده می کنند. با استفاده از این روش ها که در واقع نوعی



شکل (۱): تصویر قالب و شماتیک نحوه قرارگیری پودر در داخل قالب

۳- نتایج و بحث

در تصویر ۲ نتایج آنالیز پراش پرتو X برای نمونه سینتر شده در دمای ۱۸۰۰°C و با فشار ۳۰ MPa آورده شده است. همانطور که در این شکل دیده می‌شود، فازهای ZrB₂ و SiC و ZrC به خوبی شناسایی شده و فاز نامطلوب و یا اضافی دیگری در اثر فرایند سینتر به وجود نیامده است. در مرحله بعدی نمودار دما و انقباض نمونه برحسب زمان (DTT) برای نمونه سینتر شده رسم شد. این منحنی‌ها که میزان جابه‌جایی سنبه دستگاه و تغییرات دما را برحسب زمان نشان می‌دهند در شکل ۳ آورده شده‌است.



شکل (۲): پراش پرتو X نمونه سینتر شده به روش SPS

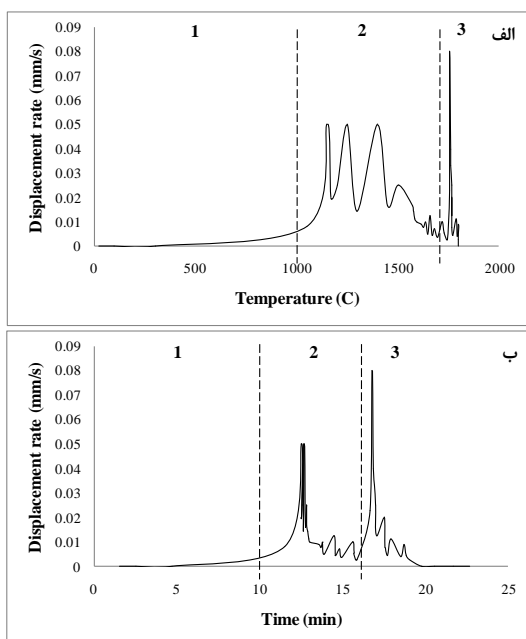
۲- مواد و روش تحقیق

پودر مورد استفاده در این پژوهش، پودر کامپوزیتی ZrB₂-SiC-ZrC است که از مواد اولیه زیرکن (ZrSiO₄)، اکسید بور (B₂O₃)، پودر منیزیم (Mg) و کربن (C) حاصل شده و فرایند سنتز آن در کار قبلی نویسندگان [۱۴] اشاره شده است.

سپس پودر سنتز شده در مرحله قبل با ترکیب (wt%) ۱۱/ZrC - ۳۱/۵SiC - ۵۶/۸ZrB₂، به وسیله دستگاه سینتر قوس پلاسما (SPS-20T-10, China) سینتر شده و قطعه نانو کامپوزیتی ZrB₂-SiC-ZrC ساخته شد. دمای سینتر ۱۸۰۰°C، فشار ۳۰ MPa، سرعت گرمایش ۹۰°C/min و زمان ماندگاری در دمای بیشینه ۵ دقیقه انتخاب شد. از قالب گرافیتی استوانه‌ای به قطر ۳۰ میلی‌متر برای سینتر استفاده شد که در شکل ۱ قالب مورد استفاده و شماتیک آن نشان داده شده است. در شروع کار دستگاه به میزان ۱۵-۱۲ Pa خلاء شده و زمان On-Off پالس‌های الکتریکی آن نیز بر روی ۲ به ۱۲ تنظیم شد یعنی به مدت ۲ میلی‌ثانیه جریان وصل شده و به مدت ۱۲ میلی‌ثانیه جریان قطع می‌شود. فشار نهایی مورد نظر هم (۳۰ MPa) در لحظه‌ای که دما به ۱۷۰۰°C رسید، اعمال شد.

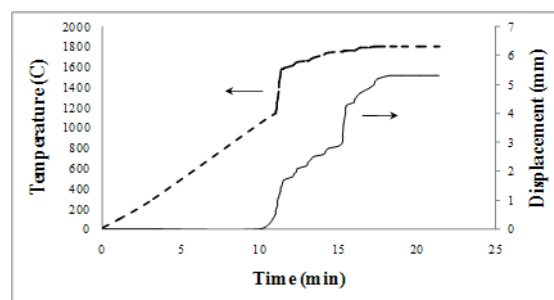
ریزساختار نمونه سینتر شده به وسیله پراش پرتو X (XRD- Philips-PW3710) و میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM- Mira 3-XM) بررسی شد. چگالی قطعه سینتر شده به روش ارشمیدس محاسبه شده و در نهایت خواص مکانیکی کامپوزیت شامل: استحکام خمشی سه نقطه (Santam machin, STM-20)، سختی ویکرز (Koop universal hardness tester, model: UV1) با نیروی ۲۰ kg به مدت ۱۰ s و چقرمگی شکست (با استفاده از محاسبه طول ترک ناشی از اثر سختی) اندازه‌گیری شد. لازم به ذکر است که برای اندازه‌گیری استحکام خمشی نمونه سینتر شده توسط دستگاه وایرکات برش خورده و سه تسمه مکعب مستطیل به ابعاد ۴×۴×۲۸ میلی‌متر تهیه شد و مورد آزمایش قرار گرفتند.

مرکز ذرات منتقل نشده است. در نتیجه در این مرحله چند پیک نسبتاً کوچک و پی در پی دیده می‌شود. ناحیه سوم از دمای 1700°C شروع می‌شود که یک پیک بلند و تیز در آن مشخص است. این پیک در درجه اول ناشی از اعمال فشار نهایی در دمای 1700°C است که ناگهان جابه‌جایی سنبه‌ها و تراکم نمونه را افزایش داده و از عوامل مهم چگال شدن قطعه است. اما از سوی دیگر این پیک را می‌توان به مرحله اصلی فرایند سینتر نسبت داد که همزمان با اعمال فشار نهایی رخ می‌دهد. چرا که در این ناحیه دما بسیار بالا رفته و تغییر شکل بالک در تمام ذرات ایجاد می‌شود به طوری که سطوح تماس و گردنه‌های تشکیل شده در مرحله پیش در اثر سازکار انتقال جرم رشد کرده و باعث اتصال کامل ذرات به یکدیگر می‌شود و در نتیجه سبب افزایش زیاد انقباض و پیامد آن موجب افزایش تراکم و چگالی نمونه می‌شود [۱۵ - ۱۶]. در نتیجه می‌توان اینگونه استنباط کرد که دمای سینتر نانوکامپوزیت سنتز شده $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ در ZrC به روش SPS در کار حاضر با توجه به محل دقیق پیک اصلی نمودار، دمای 1750°C است. این مقدار با کار سایرین نیز تطابق خوبی داشته و حتی کمی دمای سینتر نسبت به کار دیگران کاهش یافته است [۱۱ - ۱۲ و ۱۷].



شکل (۴): نمودار سرعت انقباض الف) بر حسب دما و ب) بر حسب

زمان برای نمونه سینتر شده به روش SPS

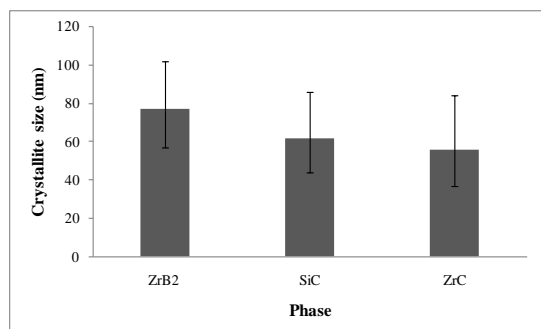


شکل (۳): منحنی‌های دما و انقباض (جابجایی) بر حسب زمان در فرایند

SPS

همانطور که دیده می‌شود، منحنی دما - زمان تا حدود دمای 1200°C با شیب نسبتاً ملایمی در مدت ۱۱ دقیقه بالا رفته و در این زمان ناگهان دما تا 1700°C افزایش چشمگیری داشته و دوباره تا دمای نهایی یعنی 1800°C شیب افزایش دما ملایم می‌شود. در مورد منحنی انقباض نیز همان‌گونه که دیده می‌شود تا حدود ۱۰ دقیقه تغییری در مقدار انقباض وجود ندارد و پس از آن انقباض نمونه شروع شده و در لحظه اول ۲-۱ میلی‌متر منقبض می‌شود. سپس تا نزدیک ۳ میلی‌متر به تدریج متراکم شده تا اینکه پس از گذشت تقریباً ۱۶-۱۷ دقیقه میزان انقباض ناگهان تا ۵ میلی‌متر افزایش می‌یابد که متناسب با زمان اعمال فشار نهایی است. در نهایت نیز تا حدود ۰/۵ میلی‌متر دیگر متراکم شده تا انقباض کل نمونه به حدود ۵/۵ میلی‌متر برسد.

با استفاده از شکل ۳، نمودار سرعت جابجایی (سرعت انقباض) بر حسب دما و بر حسب زمان در شکل ۴ رسم شد. در نمودار سرعت جابجایی (سرعت انقباض) بر حسب دما (شکل ۴ الف) سه قسمت متمایز وجود دارد. از صفر تا دمای 1000°C ، از دمای 1700°C - 1000°C و از دمای 1700°C به بعد. همان‌گونه که دیده می‌شود در ناحیه اول تا دمای 1000°C اتفاق خاصی رخ نداده است. در ناحیه دوم از دمای 1000°C انقباض شروع شده و شیب منحنی دچار نوسان می‌شود. این مرحله را می‌توان به آرایش ذرات، نظم‌گیری اولیه آن‌ها، فرایندهای اولیه سینتر، تشکیل گردنی‌ها و تغییر شکل موضعی ذرات پودر نسبت داد [۱۵] و [۱۶] که در اثر افزایش تدریجی دما و فشار اولیه دستگاه ایجاد می‌شود. زیرا دما در حال افزایش است و فقط سطوح تماس ذرات تغییر شکل موضعی داده و این تغییر شکل به



شکل (۵): اندازه بلورک محاسبه شده به روش ریتولد در نمونه سینتر شده

با بررسی پیک‌های XRD سه فاز اصلی در کامپوزیت و مقایسه مقادیر d -spacing و صفحات بلوری هر پیک در هر فاز با فازهای دیگر میزان همخوانی (پیوستگی) صفحات گوناگون بلوری در سه فاز مشخص شد که مقادیر حاصل از این بررسی برای چند پیک از هر فاز در جدول ۱ ارائه شده است. با استفاده از جدول ۱ و فرمول زیر [۱۸] که میزان عدم پیوستگی (mismatch) را برای صفحات بلوری فازهای گوناگون بیان می‌کند، می‌توان صفحات بلوری که با یکدیگر پیوستگی مناسبی دارند را تعیین کرد.

$$\% \text{mismatch} = \frac{(d - \text{spacing})_i - (d - \text{spacing})_j}{(d - \text{spacing})_i} \times 100$$

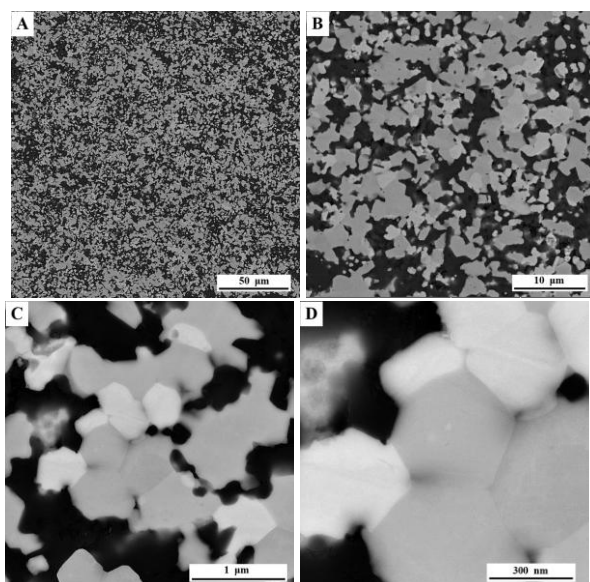
جدول (۱): صفحات بلوری و فاصله صفحات در فازهای مختلف

فاز	شدت پیک	d-spacing	صفحه بلوری مربوطه
ZrB ₂	۱۰۰	۲/۱۶۶	(۱۰۱)
	۶۷	۲/۷۴۴	(۱۰۰)
	۱۹	۱/۵۸۴	(۱۱۰)
	۱۶	۱/۴۴۵	(۱۱۱)
	۱۳	۱/۱۷۹	(۱۱۲)
ZrC	۱۰۰	۲/۷۰۶	(۱۱۱)
	۴۵	۱/۴۱۵	(۳۱۱)
	۱۸	۱/۳۵۵	(۲۲۲)
	۱۰	۱/۱۷۴	(۴۰۰)
	۱۰۰	۲/۵۱۶	(۱۱۱)
SiC	۴۵	۱/۵۴	(۱۱۰)
	۲۸	۱/۳۱۴	(۲۰۲)
	۱۲	۱/۴۱۹	(۱۰۹)

در نمودار سرعت جابجایی برحسب زمان (شکل ۴ ب) نیز سه ناحیه مشخص است. ناحیه اول از صفر تا ۱۰ دقیقه که تغییر خاصی در منحنی‌ها دیده نمی‌شود. یعنی در ۱۰ دقیقه ابتدایی فرایند که دما در حدود ۱۰۰۰°C است هنوز تغییری در ذرات پودر و میزان انقباض نمونه به وجود نیامده است. ناحیه دوم از ۱۶-۱۰ دقیقه است که پیک‌های متعدد و کوچکی در منحنی‌ها دیده می‌شود. این نوسانات را می‌توان به مراحل اول فرایند سینتر یعنی آرایش ذرات و اتصال آن‌ها به هم و تشکیل سطوح تماس و گردنی‌ها نسبت داد که در حدود ۶ دقیقه طول می‌کشد. ناحیه سوم که دارای یک پیک بلند و تیز است از دقیقه شانزدهم آغاز شده و در مدت تنها یک دقیقه تغییرات شدیدی در آن دیده می‌شود. این تغییرات مانند پیش مربوط به دو عامل است. یکی اعمال فشار نهایی و دیگری انجام قسمت اصلی فرایند سینتر. یعنی تغییر شکل بالک ذرات و تراکم بالای آن‌ها باعث رشد گردنی‌ها و اتصال کامل ذرات و افزایش چشمگیر انقباض و چگالی نمونه می‌شود [۱۵-۱۶]. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که فرایند سینتر در کار حاضر که به روش SPS و بر روی پودر سنتزی با روش MA-SPS انجام شده است، ۱۷ دقیقه است که این زمان تقریباً مانند کار دیگر پژوهشگران [۱۱-۱۷] است.

اندازه بلورک‌ها به روش ریتولد در نرم‌افزار X'PertHighScore Plus بررسی شد که نتایج آن در شکل ۵ دیده می‌شود. با مقایسه این نمودار با مقاله قبلی نویسندگان [۱۴] که اندازه بلورک‌های پودر سنتزی را نشان می‌دهد، می‌توان تا حدی رشد بلورک‌ها در نمونه سینتر شده نسبت به پودر سنتزی را دید که طبیعی است ولی این رشد به دلیل استفاده از فرایند SPS و ماهیت آن و زمان کوتاه سینتر، چندان زیاد نبوده و اندازه بلورک‌ها همچنان زیر ۱۰۰ نانومتر هستند.

ZrC دانسیته کمتر و نسبت به SiC دانسیته بیشتری دارد. بنابراین ریزساختار به دست آمده از آنالیز XRD مورد تایید قرار می گیرد. البته باید توجه کرد که عناصر سبک مانند کربن و بور در آنالیز EDS چندان قابل شناسایی دقیق نبوده و همواره مقادیری خطا در آنالیز کمی آن‌ها وجود دارد. اما با مقایسه با نتایج سایر مقالات و منابع موجود [۱۱-۱۹] که مشابه با نتایج و تصاویر این کار هستند، می توان آنالیزهای به دست آمده در EDS را تایید کرد.



شکل (۶): تصاویر SEM از نمونه شماره ۳

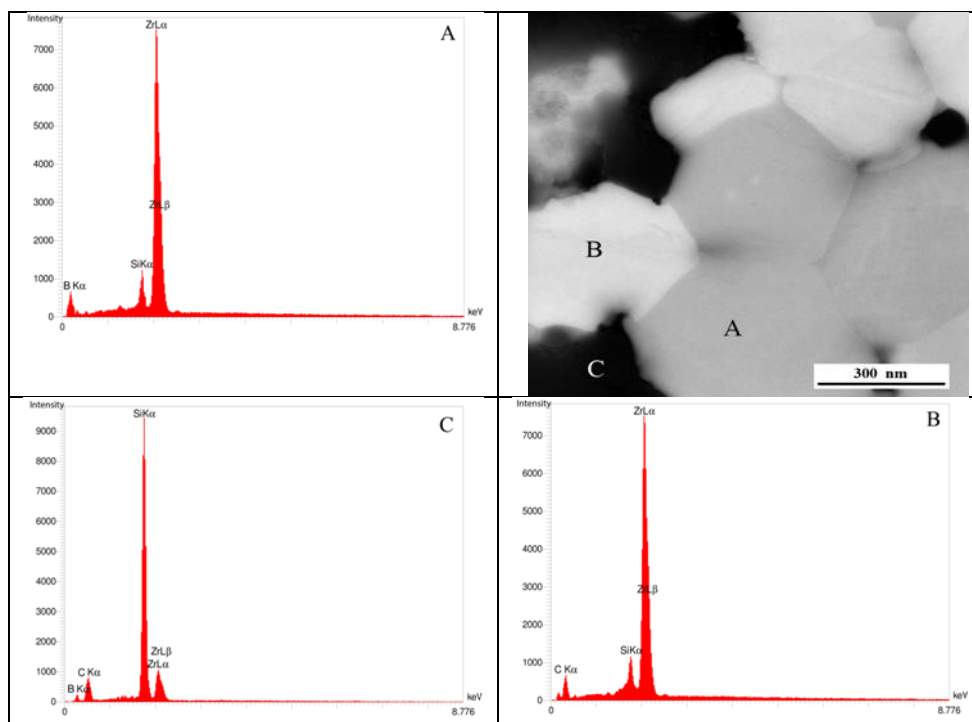
(A) بزرگنمایی ۱۰۰۰ (B) بزرگنمایی ۵۰۰۰

(C) بزرگنمایی ۲۰۰۰۰ (D) بزرگنمایی ۵۰۰۰۰

در نهایت چگالی، تخلخل و درصد جذب آب نمونه به روش ارشمیدس و بر اساس استاندارد ASTM C 373-88 [۲۰] محاسبه شد. پس از آن نیز استحکام خمشی، سختی ویکرز و چقرمگی شکست نیز اندازه گیری شد. نتایج حاصل در جدول ۲ به همراه نتایج کار چند پژوهش دیگر ارائه شده است.

پس از قرار دادن مقادیر جدول ۱ در فرمول مذکور مشخص شد که در فازهای ZrC و ZrB₂ صفحات (۱۰۰) با (۱۱۱) به میزان ۱/۴٪، صفحات (۲۰۰) با (۲۲۲) به میزان ۱/۲۵٪ و صفحات (۱۱۲) با (۴۰۰) به میزان ۰/۴۲٪ ناپیوستگی داشته و این صفحات در فازهای ZrC و ZrB₂ باعث پیوستگی مناسب آن‌ها می شوند. در فازهای ZrB₂ و SiC صفحات (۱۰۱) با (۲۰۰) به میزان ۰/۵۸٪ و صفحات (۱۱۱) با (۱۰۹) به میزان ۱/۷۷٪ ناپیوستگی داشته و این صفحات در فازهای ZrB₂ و SiC باعث پیوستگی مناسب آن‌ها می شوند و در نهایت در فازهای ZrC و SiC صفحات (۳۱۱) با (۱۰۹) تنها به میزان ۰/۳۳٪ ناپیوستگی داشته و این صفحات در فازهای ZrC و SiC باعث پیوستگی مناسب آن‌ها می شوند. بنابراین می توان گفت که پیوستگی صفحات بلوری اشاره شده، باعث بالا رفتن تراکم و یکپارچگی این کامپوزیت می شود. از سوی دیگر با توجه به ضریب انبساط گرمایی فازهای ZrC ($6/2 \times 10^{-6}$) و SiC (4×10^{-6})، ZrB₂ ($5/5 \times 10^{-6}$) می توان دریافت که ضرایب انبساط گرمایی آنها تقریباً به یکدیگر نزدیک بوده و در نتیجه گرمایش به این فازها باعث انبساط غیریکنواخت و نامتوازنی در آنها نخواهد شد. بنابراین پیوستگی و تراکم نسبتاً خوبی را می شود بین این سه فاز مشاهده کرد.

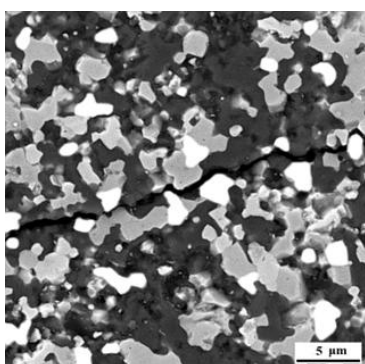
در شکل‌های ۶ و ۷ به ترتیب تصاویر (Backscatter) FESEM و آنالیز EDS گرفته شده از نمونه سینتر شده آورده شده است. همان‌گونه که روشن است سه فاز خاکستری روشن، خاکستری تیره و مشکی در تصاویر SEM دیده می شود. با توجه به آنالیز EDS گرفته شده در این سه ناحیه، مشخص شد که فاز خاکستری روشن مربوط به ZrC به دلیل دانسیته بالای آن، فاز مشکی مربوط به SiC به دلیل وزن اتمی سبک عنصرهای Si و C و در نهایت فاز خاکستری تیره مربوط به ZrB₂ است زیرا ZrB₂ نسبت به



شکل (۷): آنالیز EDS گرفته شده مربوط به شکل ۶: SiC (C) ZrC (B) ZrB₂ (A)

جدول (۲): خواص فیزیکی و مکانیکی کامپوزیت ZrB₂-SiC-ZrC

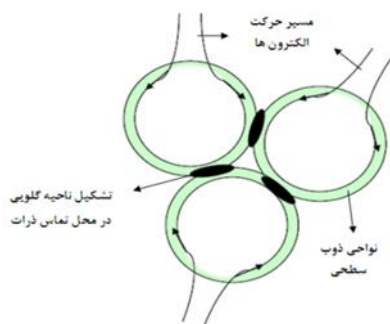
	چقرمگی شکست (MPa.m ^{1/2})	سختی ویکرز (GPa)	استحکام خمشی (MPa)	جذب آب (%)	تخلخل ظاهری (%)	چگالی نسبی (%)	چگالی بالک (g/cm ³)
پژوهش حاضر	۴/۹ ± ۰/۵	۱۸/۸ ± ۰/۷	۵۶۳/۴ ± ۲۱	۰/۱۶	۰/۵۶	۹۹/۳	۴/۲۵
Zhang et al. [21]	۶/۵ ± ۰/۳۵	۱۹ ± ۰/۵	۶۲۲ ± ۱۳	---	---	۹۹/۱	---



شکل (۸): ترک ایجاد شده برای بررسی چقرمگی

شکل های ۸ و ۹ نیز به ترتیب ترک ایجاد شده برای محاسبه چقرمگی شکست و سطح شکست نمونه مورد نظر را نشان می دهند. همانطور که در شکل ۸ دیده می شود ترک ایجاد شده در مسیر خود، دانه های روشن که همان فاز ZrC هستند را دور زده و نتوانسته که از میان آنها عبور کند. این مورد سازکار افزایش چقرمگی کامپوزیت را در حضور فاز ZrC نشان می دهد. همچنین شکل ۹ نیز نشان دهنده شکستی ترد با دانه هایی با سطوح تیز است و شکستی بین دانه های را در ساختار نشان می دهد.

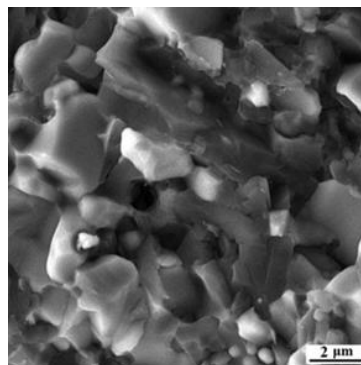
اسپارک می‌شود. بلافاصله پس از این ناحیه تبخیر، یک ناحیه ذوب سطحی ایجاد می‌شود. این نواحی ذوب سطحی از طریق جریان الکترون‌ها (در طی زمان وصل جریان) و ایجاد خلأ (در طی زمان قطع جریان) به سمت هم کشیده شده و ناحیه گلوبی را تشکیل می‌دهند (شکل ۱۱).



شکل (۱۱): تصویر نمایشی از گرمای موضعی ایجاد شده در محل تماس ذرات پودر بر اثر تخلیه الکتریکی (ذوب سطحی) و تشکیل ناحیه گلوبی [۲۶]

افزایش پیوسته پرتوهای گرمایی و فشار باعث می‌شود که این ناحیه گلوبی به تدریج رشد کرده و گسترش یابد. پرتوهای گرمایی همچنین باعث تغییر شکل مومسان در سطح ذرات پودر می‌شود که این مسئله باعث رسیدن به چگالی‌های بالا می‌شود [۲۷].

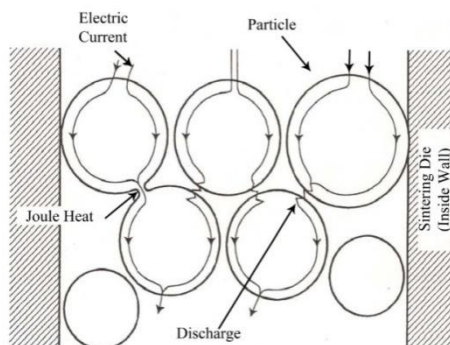
از آنجاکه در فرایند SPS گرما فقط روی سطح ذرات متمرکز می‌شود، بنابراین رشد ذرات به شدت محدود می‌شود. بنابراین کل فرایند (یعنی از زمانی که نمونه به صورت پودر است تا زمانی که نمونه به صورت یکپارچه در می‌آید) با سرعت بالا، یکنواختی عالی و بدون تغییر مشخصه‌های پودر انجام می‌شود [۱۰]. علاوه بر این، نیرو (فشار) نیز نقش بسیار مهمی را در جلوگیری از رشد دانه‌ها و نیز در تعیین چگالی ایفا می‌کند [۲۷]. بدین ترتیب که عامل فشار باعث بالا رفتن تعداد اسپارک‌ها شده و بنابراین نفوذ را در سرتاسر نمونه افزایش می‌دهد (زیرا فشار باعث انتقال جرم به ویژه در مرحله خروج گاز می‌شود) به همین دلیل است که با افزایش فشار تا فشار ۳۰ MPa در دمای 1700°C ناگهان فرایند سینتر شدن کامل نمونه‌ها تسریع شده و بعد از این دما و



شکل (۹): تصویر سطح شکست از نمونه سینتر شده با SPS

نتایج نشان می‌دهد که دما، زمان و فشار انتخاب شده در فرایند SPS منجر به سینتر نمونه‌ای کاملاً چگال و با تخلخل و جذب آب بسیار پایین شده است. همچنین خواص مکانیکی به دست آمده مطابقت خوبی با کار سایر محققین داشته است [۱۱، ۲۱-۲۴].

اما برای توضیح چگونگی تشکیل این اتصالات و چگال شدن کامپوزیت و حصول خواص مکانیکی مناسب باید به ماهیت فرایند SPS و سازکار این فرایند پرداخته شود. در شکل ۱۰ نحوه انتشار و عبور پالس‌های جریان از بین ذرات پودر نشان داده شده است [۲۵].



شکل (۱۰): تصویر نمایشی عبور پالس‌های جریان از میان ذرات پودر و تولید گرما (تشکیل ناحیه گلوبی) [۱۰-۲۵]

زمانی که اسپارک ناشی از تخلیه الکتریکی در محل اتصال یا فاصله بین ذرات پودر ایجاد می‌شود، گرمای موضعی ایجاد شده در ستون تخلیه باعث افزایش دما تا بیش از 10000°C می‌شود. این گرمای بالا باعث تبخیر ناخالصی‌ها و همچنین تبخیر سطحی ذرات پودر در محدوده

- [7] C. Yong, S. Xunjia¹, H. Genliang¹ & X. YaKun, "Research on self-propagating high temperature synthesis prepared ZrC-ZrB₂ composite", Vol. 419, pp. 12-57. 2013.
- [8] J. F. Justin & A. Jankowiak, "Ultra High Temperature Ceramics: Densification, Properties and Thermal Stability", onera journal, issue 3, 2011.
- [9] R. Aalund, "spark plasma sintering", Ceramic Industry magazine, 2008.
- [10] M. Tokita, "Mechanism of Spark Plasma Sintering", Japanese Society of Powder and Powder Metallurgy, Kyoto, Japan pp.729-732. 2001.
- [11] A. Snydera, D. Quachb, J. R. Grozab, T. Fisherc, S. Hodsonc & L. A. Stanciua, "Spark Plasma Sintering of ZrB₂-SiC-ZrC ultra-high temperature ceramics at 1800 C", Materials Science and Engineering A. Vol. 528, pp. 6079-6082. 2011.
- [12] W. W. Wu, G. J. Zhang, Y. M. Kan & P. L. Wang, "Reactive Hot Pressing of ZrB₂-SiC-ZrC Ultra High-Temperature ceramic at 1800", Journal of American Ceramic Society, Vol. 89, No. 9, pp. 2967-2969. 2006.
- [13] V. Medri, F. Monteverde, A. Balbo & A. Bellosi, "Comparison of ZrB₂-SiC-ZrC composite fabricated by SPS and HP", Advanced Engineering Materials, Vol. 7, pp. 159-163. 2005.
- [14] S. M. Emami, E. Salahi, M. Zaker & S. A. Tayebifard, "Synthesis of ZrB₂-SiC-ZrC nanocomposite by spark plasma in ZrSiO₄/B₂O₃/C/Mg system", Ceramics International, Vol. 42, pp. 6581-6586. 2016.
- [15] S. Diouf, "Production of a nanostructured copper by Spark Plasma Sintering", Ph.D. thesis, University of Trento, Department of Industrial Engineering, April, 2013.
- [16] 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" Materials Science & Engineering, Vol. 627, pp. 27-30. 2015.
- [17] R. Licheri, R. Orrù, C. Musa & G. Cao, "Combination of SHS and SPS Techniques for fabrication of fully dense ZrB₂-ZrC-SiC composites", Materials Letters, Vol. 62, pp. 432-435. 2008.
- اعمال فشار، فرایند سیتر شدن کامل می شود که شکل ۶ اتصال مناسب ذرات و سیتر شدن کامل نمونه را نشان داده و به خوبی بیانگر توضیحات بالا است.
- #### ۴- نتیجه گیری
- نانو کامپوزیت ZrB₂-SiC-ZrC که پودر اولیه آن با استفاده از MA-SPS سنتز شده بود، با موفقیت به روش SPS سیتر شد. دما و زمان سیتر کامپوزیت به ترتیب ۱۷۵۰°C و ۱۷ دقیقه به دست آمد. چگالی ۹۹/۳٪ با خواص مکانیکی مناسب و قابل مقایسه با کار سایر پژوهشگران نشان دهنده سیتر نمونه ای مناسب است که می تواند به عنوان روشی نو جهت سنتز و سیتر نانو کامپوزیت مذکور با خواص مطلوب به حساب آید.
- #### ۵- فهرست منابع
- [1] E. Wuchina, E. Opila, M. Opeka, W. Fahrenholtz & I. Talmy, "UHTCs: Ultra-High Temperature Ceramic Materials for Extreme Environment Applications", The Electrochemical Society Interface • Winter 2007.
- [۲] م. کلاتر، "سرامیک های سازه ای دما بالا"، یزد، دانشگاه یزد، (۱۳۸۷).
- [3] K. Upadhya, J. M. Yan & W. P. Hofman, "Material for Ultrahigh Temperature Structural Applications", Journal of the American Ceramic Society, Bull, Vol. 76, pp. 51-56. 1997.
- [4] R. W. Newman, "Oxidation-Resistant High-Temperature Materials", Johns Hopkins APL Technical Digest, Vol. 14, No. 1, pp. 24-28. 1993.
- [5] H. S. Thomas & J. Marschall, "Material property requirements for analysis and design of UHTC components in hypersonic applications", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 30, pp. 2239-2251. 2010.
- [6] R. Loehman, E. Corral, H. P. Dumm, P. Kotula & R. Tandon, "Ultra High Temperature Ceramics for Hypersonic Vehicle Applications", SANDIA REPORT, SAND, pp. 2006-2925. 2006.

- [27] T. Hungria, J. Galy & A. Castro, "Spark Plasma Sintering as a Useful Technique to the Nanostructuration of Piezo-Ferroelectric Materials", *Advanced Engineering Materials*, Vol. 11, pp. 615-631. 2009.
- [18] C. J. Rawn & J. Chaudhuri, "Lattice parameters of Gallium nitride at high temperature and resulting epitaxial misfits with alumina and silicon carbide substrates", *International Centre for Diffraction Data 2000, Advances in X-ray Analysis*, Vol. 43.
- [۱۹] ز. بلک، "ساخت و مشخصه‌یابی کامپوزیت ZrB_2 به روش SPS و ارزیابی خواص مکانیکی آن"، رساله دکتری، پژوهشگاه مواد و انرژی، ۱۳۹۴.
- [20] ASTM C 373-88: Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products, 2006.
- [21] X. Zhang, Q. Qu, J. Han, W. Han & C. Hong, "Microstructural features and mechanical properties of $ZrB_2-SiC-ZrC$ composites fabricated by hot pressing and reactive hot pressing", *Scripta Materialia*, Vol. 59, pp. 753-756. 2008.
- [22] Q. Qiang, Z. Xinghong, M. Songhe, H. Wenbo, H. Changqing & H. Jiecai, "Reactive hot pressing and sintering characterization of $ZrB_2-SiC-ZrC$ composites", *Materials Science and Engineering*, Vol. 491, pp. 117-123. 2008.
- [23] W. Wu, G. Zhang, Y. Kan & P. Wang, "Reactive Hot Pressing of $ZrB_2-SiC-ZrC$ Composites at 1600C", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol. 91, No. 8, pp. 2501-2508, 2008.
- [24] S. Guo, Y. Kagawa, T. Nishimura, D. Chung & J. Yang, "Mechanical and physical behavior of spark plasma sintered $ZrC-ZrB_2-SiC$ composites" *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 28, pp. 1279-1285. 2008.
- [25] P. Hong, "Spark Plasma Sintering of Si_3N_4 -Based Ceramics-Sintering mechanism-Tailoring microstructure-Evaluating properties", *Doctoral Dissertation Department of Inorganic Chemistry, Stockholm University*, 2004.
- [26] B. Basu, "Some fundamentals on Spark Plasma Sintering as a processing tool to fabricate Biomaterials", *Department of Materials Science and Engineering, Indian Institute of Technology Kanpur*.

Spark Plasma Sintering of ZrB₂-SiC-ZrC Nanocomposite Synthesized by MASPS

Seyed Mohsen Emami^{1*}, Esmail Salahi², Mohammad Zakeri³, Seyed Ali Tayebifard⁴

1- Ph.D., Ceramic Department, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

2- Professor, Ceramic Department, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

3- Associate Professor, Ceramic Department, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

4- Associate Professor, Semiconductor Department, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

*Corresponding author: S. M. Emami – sm.emami@merc.ac.ir

Abstract

ZrB₂-SiC-ZrC nanocomposite was fabricated by spark plasma sintering using ZrB₂-SiC-ZrC synthesized powder by MA-SPS route. In the present research, sintering mechanism was investigated by displacement-temperature-time (DTT), displacement rate vs. temperature and displacement rate vs. time diagrams which were obtained during spark plasma sintering cycles. Sintering process of the composite was completed after 17 min at temperature of 1750°C. By using X-ray powder diffraction (XRD) pattern and Rietveld method, the mean crystallites sizes of about 77, 62 and 56 nm were calculated for ZrB₂, SiC and ZrC phases, respectively. The physical and mechanical properties of sintered composite such as: density, tensile strength, Vickers hardness and fracture toughness were 99/3, 563 MPa, 18 GPa and 4.9 MPa.m^{1/2}, respectively. Finally scanning electron microscopy (SEM) images show three different phases well distributed all over the sample. It is clear that ZrB₂, SiC and ZrC phases are well connected and have good continuity.

Keywords: Zirconium Diboride (ZrB₂), Silicon Carbide (SiC), Zirconium Carbide (ZrC), Spark Plasma Sintering (SPS), Nano composite.

Journal homepage: ma.iaumajlesi.ac.ir

Please cite this article using:

Seyed Mohsen Emami, Esmail Salahi, Mohammad Zakeri, Seyed Ali Tayebifard, Spark Plasma Sintering of ZrB₂-SiC-ZrC Nanocomposite Synthesized by MASPS, New Process in Material Engineering, 2020, 14(2), 1-11.