

# بررسی تأثیر هافنیوم دی بوراید بر ریزساختار کامپوزیتهای پایه ZrB<sub>2</sub> سینتر شده به روش SPS

زهره بلک'، محمد ذاکری<sup>۲</sup>، محمدرضا رحیمی پور<sup>۲</sup>، اسماعیل صلاحی<sup>۲</sup>، میلاد کرمانی<sup>۲</sup>

ٔ گروه مواد، دانشگاه آزاد اسلامی واحد اهواز، <sup>۲</sup> پژوهشگاه مواد و انرژی

zbalak1983@gmail.com

#### اطلاعات مقاله:

دریافت: ۱۱ بهمن ۱۳۹۳ پذیرش: ۲۰ تیر ۱۳۹۴

گرفته می شود. در این پژوهش کامپوزیتهای پایه ZrB₂ با درصدهای مختلف HfB₂ (IV VOI) با استفاده از فرآیند SPS در دماها (۲۰۶۰ – ۲۰ ۱۹۰۰)، زمانها (۳۰۱۸ – ۴) و فشارهای (VOI ۲۰–۱۰) سیتر شدند. به علاوه تأثیر MoSi₂ در دماها (۲۰۶۰ عورد بررسی قرار گرفت. به منظور ارزیابی ریزساختار و نوع فازهای تشکیل شده بررسیهای ریزساختاری با استفاده از SEM و شناسایی فازها با استفاده از آنالیز نقطه ای و خطی انجام شد. تأثیر دما، زمان و فشار فرآیند SPS بر ریزساختار کامپوزیت نهایی و فازهای تشکیل شده در آن، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که Hf و Zr در هم نفوذ نموده و تشکیل محلول جامد در آن، مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که Hf و Zr در هم نفوذ نموده و تشکیل محلول جامد افزایش می دهند. همچنین مشخص شد که با افزایش دما و زمان سیتر، میزان نفوذ و در نتیجه محلول جامد افزایش می باد. به علاوه مشخص شد که فشار تأثیر بسیار کمتری نسبت به دما و زمان بر فرآیند نفوذ دارد. نتایج آنالیز خطی نشان داد که حضور MOSi سبب تشکیل یک فاز مایع شده که به از به خود سبب تسهیل فرآیند نفوذ Hf و Zr در هم می شود. همچنین مشخص شد که با افزایش دما و زمان سیتر، میزان نفوذ و نوبه خود سبب تسهیل فرآیند نفوذ Hf و Zr در هم می شود. همچنین مشخص شد که با می مید که با می تشده که به نوبه خود سبب تسهیل فرآیند نفوذ Hf و Zr در هم می شود. همچنین مشخص شد که افزار در یک در یزیر نید زمان می تاییز داره و به میزان اند که حضور MOSi سبب تشکیل یک فاز مایع شده که به نوبه خود سبب تسهیل فرآیند نفوذ Hf و Z

سینتر با جرقه پلاسما (SPS) فرآیندی است که طی سالهای اخیر برای سرامیکهای فوق دما بالا به کـار

کليد واژه:

سینتر با جرقه پلاسـما، دی بورایـد زیرکونیــوم، دی بورایــد هــافنیوم، ریزساختار

۱– مقدمه

سرامیکهای مبتنی بر بورایدها، نیتریدها و کاربیدهای فلزهای واسطه، نقطه ذوبهای (۲۵۰۰ C) بسیار بالایی دارند و تحت عنوان سرامیکهای فوق دما بالا (UHTCs)

<sup>1</sup> Ultra-High Temperature Ceramics (UHTCs)

شناخته می شوند. در میان خانواده سرامیکهای فوق دما بالای فلزات واسطه، دی بورایدهایی چون 2rB<sub>2</sub> و HfB دارای ترکیب منحصر بفردی از خواص مکانیکی و فیزیکی چون نقطه ذوب بالا (بیش از ۲۰۰۰۵)، هدایت الکتریکی و حرارتی بالا، بی اثری شیمیایی در مقابل فلزات مذاب و مقاومت به شوک حرارتی بالا می باشند. بنابراین با وجود این که کاربیدها بالاترین نقطههای ذوب (بیش از ۲۰۵۰۰۵) را دارند، اما دی



آن گرمادهی به طور غیرمستقیم و با استفاده از میدان

الکتریکی بالا در محدوده زمانی بسیار کوچک است و همین

امر سبب تشکیل قطعات یکنواخت با چگالی مناسب

می گردد[۷]. به همین منظور در این پژوهش از SPS جهت

چگالش استفاده شده است. تاکنون افزودنیهای مختلفی

چون HfC ، AlN ، ZrN [٨] جهت بهبود خواص مكانيكي

این سرامیک مورد مطالعه قرار گرفته اند. با توجه به هـدایت

حرارتی بالاتر HfB<sub>2</sub> نسبت به ZrB<sub>2</sub> به منظور بهبود

مقاومت به شوک حرارتی به عنوان افزودنی انتخاب شد که

در این تحقیق به بررسی تأثیر HfB<sub>2</sub> بر ریزساختار و

با توجه به این که هدف از انجام این پروژه رسیدن به قطعه

کامپوزیتی با خواص مکانیکی بھینہ ہود، تمامی فاکتورھ ای

موثر در خواص مکانیکی کامپوزیت نهایی مورد مطالعه قـرار

گرفتند. پس از مطالعه اولیه ۹ فاکتور درصـد حجمـی اجـزاء

ZrC ،HfB2 ،MoSi2 ،Cf ،SiC، زمان أسياب الياف، دما،

زمان و فشار جهت انجام آزمایش انتخاب شدند. سیس هـر

یک از فاکتورها در چهار سطح تعریف شد. جدول ۱

فاکتورهای موثر به همراه سطوح آنها را نشان میدهد.

سینترپذیری کامپوزیتهای پایه ZrB<sub>2</sub> پرداخته میشود.

۲- فعالیتهای تجربی

بورایدهای 2rB<sub>2</sub> و HfB<sub>2</sub> کاندیدهای جذاب تری برای کاربردهای سازهای دما بالا در دماهای بالاتر یا مساوی ZrB<sub>2</sub> کمتر (ZrB<sub>2</sub> هستند[ ۵–۱]. با توجه به چگالی کمتر ZrB<sub>2</sub> کمتر S/۰۹ g/cm<sup>3</sup> البا<sup>3</sup> او به هزینه کمتر آن، طی سالهای اخیر بیش تر مورد توجه محققین قرار گرفته است. متأسفانه نظیر بسیاری از سرامیکهای دیرگداز کووالانسی، به خاطر حضور پیوند کووالانسی قوی و پایین بودن ضریب نفوذ در خود، سینتر کردن ZrB<sub>2</sub> تا چگالیهای بالا بسیار دشوار میباشد. به علاوه حضور ناخالصیهای اکسیدی روی سطح ذرات پودر، متراکم کردن این ماده را در فرآیند سینتر کردن به تأخیر میاندازد.

در نتیجه برای متراکم نمودن این ماده به روشهای متداول، دماهای سینترینگ خیلی بالا مورد نیاز است. SPS فرآیندی است که جهت ساخت قطعات با کیفیت، و در زمان بسیار کمتر نسبت به دیگر روشها به کار میرود. این فرآیند امکان ساخت قطعات با استحکام و خواص مکانیکی بالا را فراهم میسازد. این تکنولوژی 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.

این فرآیند ترکیب اعمال نیروی مکانیکی و جریان الکتریکی به طور همزمان است. اگرچه SPS مشابه HP است ولی در

FAC.2 FAC.3 FAC.4 FAC.5 FAC.6 FAC.7 FAC.8 FAC.9 FAC.1 TEST SiC Temperature  $C_{\rm f}$ HfB<sub>2</sub> ZrC Pressure Time Milling Time (hr) MoSi<sub>2</sub> Vol% Vol% Vol% Vol% Vol% (MPa)  $(^{\circ}C)$ (min) Lev.1 5 0 0 0 0 0 1600 10 4 Lev.2 10 2.5 2.5 2 5 5 1700 20 8 4 Lev.3 15 5 5 10 10 1800 30 12 Lev.4 20 7.5 7.5 6 15 15 1900 40 16

جدول ۱ – فاکتورها و سطوح مورد مطالعه در سینتر کامپوزیت پایه  ${
m ZrB_2}$ 

دورهی ۴ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۴

49



مشخص شدن ۹ فاکتور ۴ سطحی (جدول ۱) با استفاده از نرمافزار 4-Qualitek تعداد آزمایش های مورد نیاز و شرایط هر آزمایش تعیین گردید(جدول ۲).

به منظور بررسی تمامی فاکتورهای مشخص شده در جدول ۱ بهمراه کلیه سطوح آنها، نیاز به انجام تعداد بسیار زیادی آزمایش میباشد که عملا غیر ممکن است. به همین منظور از طراحی آزمایش به روش تاگوچی استفاده شد. پس از

.ول ۱- شرايط الجام هر ارمايس براساس فاختور و سطوح مورد مصالفه (لغيين شده به حمك لرمافرار +-QUALITER).	.(QUALITEK-4	کمک نرمافزار	(تعيين شده به َ	طوح مورد مطالعه (	ساس فاکتور و س	هر ازمایش برا	۲- شرایط انجام	جدول
---	--------------	--------------	-----------------	-------------------	----------------	---------------	----------------	------

	FAC.1	FAC.2	FAC.3	FAC.4	FAC.5	FAC.6	FAC.7	FAC.8	FAC.9
TEST	SiC Vol%	C <sub>f</sub> Vol%	M.t (hr)	MoSi <sub>2</sub> Vol%	HfB <sub>2</sub> Vol%	ZrC Vol%	Temperature (°C)	Pressure (MPa)	Time (min)
1	5	0	0	0	0	0	1600	10	4
2	5	2.5	2.5	2	5	5	1700	20	8
3	5	5	5	4	10	10	1800	30	12
4	5	7.5	7.5	6	15	15	1900	40	16
5	10	0	0	2	5	10	1800	40	16
6	10	2.5	2.5	0	0	15	1900	30	12
7	10	5	5	6	15	0	1600	20	8
8	10	7.5	7.5	4	10	5	1700	10	4
9	15	0	2.5	4	15	0	1700	30	16
10	15	2.5	0	6	10	5	1600	40	12
11	15	5	7.5	0	5	10	1900	10	8
12	15	7.5	5	2	0	15	1800	20	4
13	20	0	2.5	6	10	10	1900	20	4
14	20	2.5	0	4	15	15	1800	10	8
15	20	5	7.5	2	0	0	1700	40	12
16	20	7.5	5	0	5	5	1600	30	16
17	5	0	7.5	0	15	5	1800	20	12
18	5	2.5	5	2	10	0	1900	10	16
19	5	5	2.5	4	5	15	1600	40	4
20	5	7.5	0	6	0	10	1700	30	8
21	10	0	7.5	2	10	15	1600	30	8
22	10	2.5	5	0	15	10	1700	40	4
23	10	5	2.5	6	0	5	1800	10	16
24	10	7.5	0	4	5	0	1900	20	12
25	15	0	5	4	0	5	1900	40	8
26	15	2.5	7.5	6	5	0	1800	30	4
27	15	-5	0	0	10	15	1700	20	16
28	15	7.5	2.5	2	15	10	1600	10	12
29	20	0	5	6	5	15	1700	10	12
30	20	2.5	7.5	4	0	10	1600	20	16
31	20	5	0	2	15	5	1900	30	4
32	20	7.5	2.5	0	10	0	1800	40	8

پژوهشگاه با سرعت ۲۰۰ rpm به مدت ۳ ساعت آسیاب شدند. پس از آسیاب، پودرها خشک شده و مخلوط پودری حاصله درون قالب گرافیتی استوانهای شکل که با ورقه مشخصات پودرهای اولیه در جدول ۳ ارائه شده است. به منظور کاهش اندازه ذرات و ایجاد اختلاط بهتر با افزودنیها مخلوط پودرها پس از توزین، توسط آسیاب سیارهای واقع در

دورهی ۴ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۴ ¥



گرافیتی پوشش داده شده، شارژ شده و سپس درون محفظه SPS قرار گرفتند. فرآیند SPS با استفاده از دستگاه SPS مدل SPS-20T-10 انجام شد. دما، زمان و فشار اعمالی هر نمونه با توجه به طراحی آزمایش صورت گرفته، انجام شد.

مواد اوليه.	مشخصات	۳–	عدول
-------------	--------	----	------

نوع پودر	متوسط اندازه دانه/قطر m <b>µ</b>
$ZrB_2$	۲.
SiC	۲۵
الياف كربن، C <sub>f</sub>	۵، ۲۸۰۰
MoSi <sub>2</sub>	۲۵
HfB <sub>2</sub>	۳۰
ZrC	۲۰

سپس به منظور برداشتن لایه گرافیتی روی سطح نمونهها، پولیش با سنگ الماسه انجام شد. جهت بررسیهای ریزساختاری، نمونهها توسط وایرکات با سیم به ضخامت ۰/۴mm برش داده شد. چگالی بالک نمونههای سینتر شده به روش ارشمیدس در آب مقطر و براساس استاندارد ASTM C 373-88 اندازهگیری شد[۹].

۳- نتايج و بحث

۳-۱- بررسیهای ریزساختاری

شکل ۱ تـصاویر SEM تعـدادی از کامپوزیـتهـا را نـشان میدهد. به منظـور شناسـایی فازهـا در ریزسـاختار از آنـالیز EDS استفاده شد. شکل ۲ آنالیز EDS کامپوزیتهای ۱۱ و ۲۲ را نشان میدهد. مشاهده میشود که فازهای روشـن D و E که با فلش در ریزساختار مشخص شدهاند، دارای میزان هافنیوم بیشتری میباشند. به علاوه مشاهده میشود که فاز C دارای بیشترین میزان سیلیسیوم مـیباشـد. فـاز B نیـز

👫 دورهی ۴ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۴

دارای بیشترین میزان زیرکونیوم است. در کامپوزیت ۲۲ نیز فاز خاکستری دارای بیشترین میزان زیرکونیوم (طیف شماره ۲) و فاز متمایل به سفید بیشترین میزان هافنیوم (طیف شماره ۱) میباشند. به دلیل عدم امکان تعیین دقیق میزان بور و کربن و در نتیجه عدم تشخیص دقیق فازهایی چون 2rC، ZrB و HfB با استفاده از آنالیز نقطهای، به منظور شناسایی دقیقتر فازها، علاوه بر آنالیز نقطهای از آنالیز خطی استفاده شد. شکل ۳ آنالیز خطی کامپوزیت ۲۲ را نشان میدهد.

با توجه به آنالیزهای EDAX و نقطهای (شکلهای ۲ و ۳) مشخص است که دانههای سیاه رنگ (به دلیل میزان بالای Si در این نقاط از یک طرف و جرم اتمی پایین SiC از طرف دیگر) فاز SiC می باشند. با توجه به میزان بالای \_ZrB در دانههای خاکستری تیره و عدم وجود HfB در آنها، این دانهها، فاز ZrB<sub>2</sub> خالص میباشند. به علاوه با بررسی دقیق ریزساختار تمامی کامپوزیتها سه فاز با رنگهای سفید، سفید متمایل به خاکستری و خاکستری را مى توان مشاهده نمود. فاز سفيد رنگ، HfB<sub>2</sub> تقريبا خالص می باشد که در کامپوزیت ۷ به وضوح مشاهده می شود. فاز سفید متمایل به خاکستری محلول جامد (Zr, Hf)B2) می اشند که در کامپوزیت هایی چون ۸ و ۲۲ به خوبی دیده می شود. با توجه به دیاگرام فاز دوتایی ZrB<sub>2</sub>-HfB<sub>2</sub>، نتیجه گیری می شود که HfB<sub>2</sub> با هر نسبتی در ZrB<sub>2</sub> حل شده و تشکیل محلول جامد میدهد[۱۰]. آنالیز خطی نیز حضور دو فاز ZrB<sub>2</sub> و HfB<sub>2</sub> را به طور همزمان در این نواحی نشان میدهد که مؤید این مطلب میباشد (شکل ۳). به علاوه فاصله بين صفحات (d) با استفاده از نرمافزار



XPert معین شد. با توجه به نتایج حاصله XPert معین شد. با توجه به نتایج حاصله XPert می شود که  $d_{18}=r/1870$   $A^0$  مشاهده می شود که فاصله صفحات در کامپوزیت ۸۸ نسبت به ۵ کاهش یافته است. همچنین پارامتر شبکه  $ZrB_2$  برای دو کامپوزیت ۵ و ۸ با استفاده نرمافزار Maud اندازه گیری شد. نتایج نشان

داد که با افزایش میزان Hf در کامپوزیت ۱۸ نسبت بـه ۵، شــبکه کریـستالی ZrB<sub>2</sub> دچـار انقبـاض مــیشـود د<sub>18</sub>=۵۲۵۰۵۷A<sup>0</sup> ، م<sub>5</sub>= ۳/۱۶۸۲۴۷A<sup>0</sup> ، c<sub>5</sub>=۳/۵۳۰۵۵۳A<sup>0</sup> ZrB<sub>2</sub> کـه بیانگر انحـلال HfB<sub>2</sub> در 2rB<sub>2</sub> میباشد.



شکل ۱- تصاویر SEM کامپوزیتهای ۴، ۷، ۸، ۹، ۱۷، ۲۷ و ۲۹

دورهی ۴ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۴ **۴۹** 





📣 دورهی ۴ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۴





جهت نفوذ Hf و Zr در هم فراهم باشد) می باشند. البته همان گونه که در بالا اشاره شد، با توجه به حضور عناصر سبکی چون کربن و بور در آنها، امکان شناسایی دقیق آن ها با آنالیز نقطهای مشکل می باشد. به عنوان مثال در کامپوزیت ۴، تشخیص این دو فاز از هم بسیار مشکل می باشد (شکل ۱). امکان شناسایی فاز MoSi<sub>2</sub> در ریزساختار به دلیل مقدار کم و کنتراست فازهای موجود از یک سو، و انحالال آن در ZrB<sub>2</sub> از سوی دیگر مشکل می باشد. در ادامه این موضوع بررسی شده است.

با توجه به جرم اتمی ZrC، ۱۲۰ و تصاویر SEM ارائه شده توسط سایر محققین [۱۲–۱۱] این فاز به رنگ خاکستری روشن مشاهده می شود. آنالیز نقطهای کامپوزیت ۲۹ (شکل۴) نیز این مطلب را تأیید می نمایید. از سوی دیگر فاز ZrB2 خالص در اثر انحلال کامل HfB2 در آن و تشکیل محلول جامد به رنگ خاکستری روشن مشاهده می شود. از این رو دانه های خاکستری روشن در کامپوزیت هایی که به طور همزمان حاوی ZrC و HfB هستند، معرف فاز ZrC یا 2r, Hf)B2 یا 2r, Hf)

دورهی ۴ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۴ 🚺





شکل ۴– آنالیز نقطهای کامپوزیت۲۹

#### $HfB_2$ تأثير دما بر حلاليت $-\tau$

با مقایسه تصاویر SEM تمامی کامپوزیتها مشاهده می شود که در بعضی از کامپوزیتها میزان دانههای خاکستری رنگ زیاد (کامپوزیت ۷) و بعضی کم (کامپوزیت ۹) و در تعدادی بسیار کم (کامپوزیت ۴) میباشد. همچنین مشاهده می شود که در بعضی کامپوزیتها (کامپوزیت ۴) علی رغم وجود HfB2، فاز سفید و سفید متمایل به خاکستری مشاهده نمی شود. به منظور بررسی این تفاوتهای ریز ساختاری، کامپوزیتهای ۴، ۷، ۸، ۹، ۱۷ و

خطی استفاده شد. شکل ۵ آنالیز خطی تمامی این کامپوزیتها را نشان می دهد. با مقایسه آنالیز خطی کامپوزیتهای ۴ و ۹ مشاهده می شود که در کامپویت ۴ شدت پیکهای ۲۶ و Hf در تمامی کامپوزیت، تقریباً با هم برابر هستند، در حالی که در کامپوزیت ۹ در قسمتهایی از کامپوزیت (به عنوان مثال در حدود ۲۰، ۵۰ و ۶۰ میکرون)، اختلاف بین شدت پیکهای Hf و Zr زیاد می باشد. علت این امر میزان حلالیت بسیار کمتر Hf در Zr در این کامپوزیت نسبت به کامپوزیت ۴ می باشد. به علاوه با توجه به تصویر BSE این کامپوزیتها (شکل ۱) مشاهده می شود که در کامپوزیت ۴ به جای مشاهده دانههای خاکستری

**۵۲** دورهی ۴ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۴



تیره، دانههای خاکستری روشن وجود دارند، در حالی که در روشن در کامپوزیت ۴ نسبت به ۹ می شود. این امر با توجه کامپوزیت ۹ دانههای خاکستری تیره مشاهده می شوند. این به جدول ۲ به دمای سینتر بالاتر کامپوزیت ۴ (۲۰ °۱۹۰۰) مسئله نیز مؤید حلالیت بیشتر Hf در Zr در کامپوزیت ۴ (۲۰ °۲۰۰) نسبت داده می شود. چرا که با نسبت به ۹ (۲۰ °۲۰) نسبت داده می شود. چرا که با نسبت به ۹ است. در واقع حلالیت Hf در Zr سبب روشن تر افزایش دمای سینتر، میزان نفوذ و در نتیجه تشکیل محلول شدن رنگ آن و در نتیجه مشاهده دانه های خاکستری جامد افزایش می یابد.



شکل ۵- آنالیز خطی کامپوزیتهای ۴، ۷، ۸، ۹ و ۱۷





ادامه شکل ۵– آنالیز خطی کامپوزیتهای ۴، ۷، ۸، ۹ و ۱۷

۵۴ دورهی ۴ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۴



ادامه شکل ۵- آنالیز خطی کامپوزیتهای ۴، ۷، ۸ ۹ و ۱۷

دورهی ۴ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۴ 🗴

بررسی تأثیر هافنیوم دی بوراید بر ریزساختار کامپوزیتهای پایه ZrB<sub>2</sub> سینتر شده ...



به طور کلی می توان نتیجه گرفت که در کامپوزیتهایی که میزان HfB<sub>2</sub> زیاد و دما (C° ۱۶۰۰) یا زمان (min ۴) سینتر پایین می باشد (به عنوان مثال کامپوزیت ۲۲)، با توجه به رابطه (۱) که بیانگر رابطه معکوس ضریب نفوذ با دما می باشد، امکان نفوذ فاز HfB<sub>2</sub> در ZrB<sub>2</sub> فراهم نبوده و این فاز به صورت تقریبا خالص بوده و به رنگ سفید در ریزساختار مشاهده می شود. با افزایش دما (C° ۱۷۰۰ و نفوذ این دو فاز در هم بیشتر شده و با توجه رنگ نفوذ این دو فاز در هم بیشتر شده و با توجه رنگ نفوذ این فاز به رنگ سفید متمایل به خاکستری مشاهده می شود این فاز به رنگ سفید متمایل به خاکستری مشاهده می شود (تصاویر SEM کامپوزیتهای ۸ و ۲۲ در شکل ۱). در

# HfB₂ تأثير زمان بر حلاليت -۳-۳

H توجه به شکل ۱ مشاهده می شود که تصاویر BSE کامپوزیتهای ۸ و ۹ با هم تفاوت زیادی دارند (شکل ۱). در کامپوزیت ۸ دانههای ZrB<sub>2</sub> خالص بیش *ت*ری مشاهده می شود. به علاوه در این کامپوزیت اختلاف رنگ بین فازها بیشتر از کامپوزیت ۹ می باشد. با توجه به مطالب ارائه شده در بالا، می توان نتیجه گرفت که میزان حلالیت HF در Zr در کامپوزیت ۸ کمتر از کامپوزیت ۹ می باشد. اختلاف بیشتر مشاهده شده بین شدت پیکهای آنها در کامپوزیت ۸ نسبت به ۹ (شکل ۴–۷) نیز مؤید این مطلب است. با توجه به جدول ۲ علت آن، زمان بیشتر سینترینگ کامپوزیت ۹ به جدول ۲ علت آن، زمان بیشتر سینترینگ کامپوزیت ۹ نفوذ بیشتر می باشد.

در کامپوزیتهای ۱۷ و ۲۲ نیز تفاوتهای اشاره شده در بالا (دانههای ZrB<sub>2</sub> و اختلاف رنگ بیشتر در کامپوزیت ۲۲ نسبت به ۱۷) مشاهده میشود که ناشی از دما و زمان سینتر بیشتر در کامپوزیت ۱۷ است. آنالیز خطی این کامپوزیتها نیز این مطلب را تأیید مینماید.

# HfB<sub>2</sub> تأثير فشار بر حلاليت -۴-۳

با مقایسه تصاویر BSE (شکل ۱) و آنالیز خطی (شکل ۵) کامپوزیتهای ۸ و ۲۲، مشاهده می شود که علی رغم فشار سینترینگ بیشتر در کامپوزیت ۲۲، (دما و زمان ثابت)، میزان 2rB2 در آن بیشتر است. به عبارت دیگر نفوذ انجام شده در این کامپوزیت کمتر از کامپوزیت ۸ می باشد. اختلاف زیاد شدت پیکهای Zr و Hf در کامپوزیت ۲ نوجه به نسبت به ۸ نیز تأیید کننده این مطلب است. با توجه به

🔗 دورهی ۴ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۴

نهایت با افزایش بیش تر دما و زمان (دما و زمان کافی جهت انحلال کامل دو فاز در هم) دو فاز به طور کامل در هم حل شده و به رنگ خاکستری روشن مشاهده می شوند (تصاویر SEM کامپوزیت های ۴، ۹ در شکل ۱).

 $D=D_0 \exp(-Q/RT) \qquad (1)$ 

−۵−۳ تأثير HfB<sub>2</sub> بر سينتريذيري ZrB<sub>2</sub> به منظور بررسی سینترپذیری کامپوزیت ها، چگالی تمامی كاميوزيتها طبق استاندارد ASTM C 373-088 اندازه گیری شد. به دلیل تحولات فازی رخ داده چگالی نسبی تعدادی از کامپوزیتها بالای ۱۰۰ به دست آمد. از این رو، از درصد تخلخل های باز به عنوان معیاری برای ارزیابی سینترپذیری استفاده شد. به منظور مشخص نمودن تأثیر HfB<sub>2</sub> بر سینترپذیری ZrB<sub>2</sub> و رسم منحنی آن، از تحلیل ANOV استفاده شد. منحنی اثر HfB<sub>2</sub> بر درصد تخلخلهای باز در شکل ۶ ارائه شده است. مشاهده می شود که در ابتدا با افزایش HfB<sub>2</sub>، درصد تخلخلهای باز به میـزان کمـی افـزایش یافتـه و سـپس تغییـر محـسوسی نمی نماید. با توجه به دیاگرام فاز سهتایی Zr-Hf-B [۱۰]، افزودن  $HfB_2$  با هر نسبتی به  $ZrB_2$  سبب تشکیل محلول جامد (Zr, Hf)B2 می شود. براساس مطالعات Rudy [۱۰]، با افزایش میزان HfB<sub>2</sub>، نقطه ذوب محلول جامد (Zr, Hf)B<sub>2</sub> به طور قابل توجهی تغییر نمی کند که با نتایج Rudy سازگاری دارد. این امر ناشی از نزدیک بودن نقطه ذوب آن ها مي باشد (۳۲۸۰ °C ،HfB2 ،۳۲۴۵ °C ،ZrB2). به عبارت دیگر افزودن HfB<sub>2</sub> سبب کاهش نقطه ذوب ZrB<sub>2</sub> نمی شود و نقش کمک سینتر ندارد و از این رو به میزان اندکی درصد تخلخلهای باز را افزایش میدهد.



#### ۴- نتیجهگیری

- نتایج نشان داد که Hf و Zr در هم نفوذ کرده و تشکیل
   محلول جامد Zr, Hf) B2 میدهند. با افزایش دما و
   زمان سینتر، میزان نفوذ و در نتیجه محلول جامد
   افزایش مییابد.
- در محدوده ذکر شده و در سیستم مورد مطالعه فشار تأثیر بسیار کمتری نسبت به دما و زمان بر فرآیند نفوذ دارد.
- حضور MoSi<sub>2</sub> سبب تشکیل یک فاز مایع شده که به نوبه خود سبب تسهیل فرآیند نفوذ می شود.
- نتایج نشان داد که افزودن HfB<sub>2</sub> سینترپذیری ZrB<sub>2</sub> را بهبود نداده و به میزان اندکی سبب افزایش درصد تخلخلهای باز میشود.

### مراجع

 S. Guo, Densification of ZrB<sub>2</sub>-based composites and their mechanical and physical properties: A review, J. of the Eur. Cer. Soc., Vol. 29, Pp. 995–1011,

دورهی ۴ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۴ ٧

بررسی تأثیر هافنیوم دی بوراید بر ریزساختار کامپوزیتهای پایه ZrB<sub>2</sub> سینتر شده ...



- [11] S. Guo, Y. Kagawa, T. Nishimura, D. Chung, J. M. Yang, Mechanical and physical behavior of spark plasma sintered ZrC–ZrB<sub>2</sub>–SiC composites, J. of the Euro. Cera. Soci. 28 (2008) 1279– 1285
- [12] S. Guo, Densification, microstructure, elastic and mechanical properties of reactivehot-pressed ZrB<sub>2</sub>-ZrC-Zr cermets, Journal of the European Ceramic Society 34 (2014) 621–632

2009.

- [2] R. Licheri, R. Orrù, C. Musa and G. Cao, Combination of SHS and SPS Techniques for fabrication of fully dense ZrB2-ZrC-SiC composites, Mate. Lett., Vol. 62, Pp. 432–435, 2008.
- [3] M. R. George, Studies of ultra high temperature ceramic composite components: synthesis and characterization of HfO<sub>x</sub>C<sub>y</sub> and Si oxidation in atomic oxygen containing environments, P.H.D Thesis, Vander bilt unversity, 2008.
- [4] M. J. Gasch, D. T. Ellerby and S. M. Johnson, "Ultra High Temperature Ceramic Composites", Pp. 197-226 in Handbook of Ceramic Composites, Edited by N. P. Bansal, NASA Glenn Research Center, USA, 2005.
- [5] A. Rezaie, W.G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, Effect of hot pressing time and temperature on the microstructure and mechanical properties of ZrB2–SiC, J. Mater. Sci., Vol. 42, Pp.2735–2744, 2007.
- [6] N. B. Maheswaraiah, Processing of ZrB<sub>2</sub>-ZrC-Zr<sub>x</sub>Si<sub>y</sub> ceramic by reactive metal penetration, Master of science, university of texas, 2010.
- [7] M. Tokita, Mechanism of Spark plasma sintering, Kanagawa 213 Japan.
- [8] W. W Wu, G. J. Zhang, Y. M. Kan, P. L. Wang, K. Vanmeensel, J. Vleugels and O. Van der Biest, Synthesis and microstructural features of ZrB<sub>2</sub>–SiCbased composites by reactive spark plasma sintering and reactive hot pressing, Scr. Materi. Vol. 57, Pp. 317– 320, 2007.
- [9] ASTM C 373-88: Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products, 2006.
- [10] E. Rudy, Ternary phase equilibria in transition-metal-boron-carbon-silicon systems, part V, compendium of phase diagram data, 1969, Pp. 562-581.

🗚 دورهی ۴ شمارهی ۱ بهار ۱۳۹۴