

تف جوشی پلاسمای جرقه‌ای سرامیک‌های پایه دی‌بورید زیرکونیم-کاربید سیلیسیم تقویت شده با نانوالماس

مهدی شاهدی اصل^{۱*}، زهره احمدی^۲^۱ گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران^۲ عضو بنیاد پژوهشگران دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۷/۰۵/۰۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۷/۰۷/۲۲، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۷/۰۷/۲۸

چکیده در این پژوهش تاثیر افزودن الماس (در اندازه نانو) بر ریزساختار و خواص مکانیکی کامپوزیت‌های فوق دما بالای دی‌بورید زیرکونیم تقویت شده با ۲۵ درصد حجمی کاربید سیلیسیم بررسی شد. بدین منظور، کامپوزیت دی‌بورید زیرکونیم-کاربید سیلیسیم (به عنوان نمونه شاهد) و نمونه‌های دارای مقادیر مختلف از افزودنی نانو الماس (۱، ۲ و ۳ درصد وزنی فاز زمینه) به روش تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای ساخته شدند. فرآیند تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای در دمای ۱۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت زمان هفت دقیقه و با اعمال فشار ۴۰ مگاپاسکال به انجام رسید. افزودن نانوالماس تا میزان دو درصد وزنی، تاثیر چندانی بر فرآیند چگالش نداشت زیرا نمونه شاهد و نمونه‌های دارای یک و دو درصد وزنی نانوالماس به چگالی نسبی ۱۰۰ درصد نزدیک شدند ولی چگالی نسبی نمونه حاوی سه درصد وزنی نانو الماس به زیر ۹۹ درصد افت پیدا کرد. سختی نمونه شاهد ۱۹٫۵ گیگاپاسکال و سختی نمونه‌های دارای ۱، ۲ و ۳ درصد وزنی نانوالماس به ترتیب ۲۳٫۴، ۲۴٫۷ و ۲۲٫۲ گیگاپاسکال سنجیده شد. هر سه نمونه تقویت شده با نانوالماس، سختی بیشتری نسبت به نمونه شاهد داشتند ولی نمونه تقویت شده با سه درصد وزنی نانوالماس، اندکی دچار افت شد. چقرمگی شکست نمونه‌ها با افزایش میزان نانوالماس به شکل خطی از ۴٫۳ مگاپاسکال جذر متر برای نمونه شاهد تا ۵٫۸ مگاپاسکال جذر متر برای نمونه دارای سه درصد وزنی نانوالماس افزایش یافت. فرآیند تف‌جوشی از نوع واکنشی بود زیرا بخشی از افزودنی نانوالماس به هنگام فرآوری به فاز گرافیت دگرگون شد و بخشی دیگر از آن ضمن احیای ناخالصی‌های اکسیدی سطح مواد اولیه به فازهای کاربید زیرکونیم و کاربید بور تبدیل گشت.

کلمات کلیدی: تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای، دی‌بورید زیرکونیم، کاربید سیلیسیم، نانوالماس، مشخصه‌یابی.

Spark Plasma Sintering of ZrB₂-SiC-Based Ceramics Reinforced with Nano-Diamond

Mehdi Shahedi Asl^{1*}, Zohre Ahmadi²¹ Department of Mechanical Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran² Member of Researchers Foundation of University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran

Abstract In this research work, the effects of nano-diamond addition on densification and mechanical properties of 25 vol% SiC reinforced ZrB₂-based ultra-high temperature composites were studied. In this way, a ZrB₂-SiC composite (as the baseline) and three ZrB₂-SiC-based composites doped with different amounts of nano-diamond additive (1, 2 and 3 wt% of matrix phase) were fabricated by spark plasma sintering route. The sintering process was carried out at 1900 °C for 7 min under 40 MPa. The addition of nano-diamond, up to 2 wt%, has not significantly affected the densification process because the 0-2 wt% nano-diamond reinforced samples reached their theoretical densities but the relative density of sample reinforced with 3 wt% diamond was less than 99%. The hardness of 0, 1, 2 and 3 wt% diamond reinforced ceramics were 19.5, 23.4, 24.7 and 22.2 GPa, respectively. All diamond reinforced samples were harder than the diamond-free one but the hardness slightly decreased by the addition of 3 wt% diamond. The fracture toughness linearly increased from 4.3 MPa.m^{1/2} for diamond-free ceramic to 5.8 MPa.m^{1/2} for 3 wt% diamond reinforced sample. The sintering route was a reactive process as the nano-diamond was transformed to the graphite during the sintering and/or converted to the in-situ formed ZrC and B₄C phases through the removal of oxide impurities from the surfaces of raw materials.

Keywords: Spark plasma sintering; Zirconium diboride; Silicon carbide; Nano-diamond; Characterization.

۱- مقدمه

ترکیب‌هایی چون بوریدها، کاربیدها و نیتريد‌های فلزات واسطه گروه چهارم و پنجم جدول تناوبی که دمای ذوب بالای ۳۰۰۰ درجه سانتی‌گراد دارند، با نام سرامیک‌های فوق‌دما بالا شناخته می‌شوند. دی‌بورید زیرکونیم از خانواده سرامیک‌های فوق‌دما بالا به شمار می‌رود، زیرا دمای ذوب آن ۳۲۴۵ درجه سانتی‌گراد است. این ماده یک سرامیک دیرگداز با پیوندهای اشتراکی قوی است و ساختار بلوری هگزاگونال دارد. دی‌بورید زیرکونیم چگالی متوسط (۶/۱ گرم بر سانتی‌متر مکعب) و استحکام دما بالای خوبی دارد [۲۱].

هر چند دی‌بورید زیرکونیم برتری‌های بسیاری دارد ولی با دو تنگنای اصلی روبه‌رو است. این ماده از یک سو به خاطر پیوند اشتراکی قوی و نفوذپذیری حجمی و مرزدانه‌ای پایین خود، تف‌جوشی‌پذیری خوبی ندارد و چگال شدن پودر آن، نیازمند دما و فشار بیرونی بسیار بالا است. از سوی دیگر، مقاومت به اکسایش دما بالای دی‌بورید زیرکونیم و ویژگی‌های مکانیکی آن چندان جالب نیست. از این‌رو، پژوهش‌های گسترده‌ای در راستای بهبود این ویژگی‌ها به انجام رسیده است [۳۱].

اغلب افزودنی‌ها در سرامیک‌های پایه دی‌بورید زیرکونیم به دو گروه فازهای تقویت‌کننده هم‌چون مواد کاربیدی (بهبود خواصی و بازدارنده رشد دانه) و کمک‌تف‌جوش‌ها هم‌چون مواد کربنی، نیتريدی و فلزی (افزایش تف‌جوشی‌پذیری) دسته‌بندی می‌شوند. شاید بتوان گفت که کامپوزیت‌های دی‌بورید زیرکونیم-کاربید سیلیسیم مهم‌ترین و شناخته‌شده‌ترین گروه از خانواده کامپوزیت‌های پایه دی‌بورید زیرکونیم باشد. از این‌رو، پژوهش‌های بسیاری در راستای شناسایی و بهبود ویژگی‌های این دسته از کامپوزیت‌ها به انجام رسیده است. از دیدگاه اندازه، شکل و مورفولوژی فاز تقویت‌کننده کاربید سیلیسیم، این کامپوزیت‌ها از گوناگونی بسیاری برخوردار هستند که هر یک ویژگی‌های خاصی به کامپوزیت می‌بخشند. از مهم‌ترین تأثیرات افزودن فاز تقویت‌کننده کاربید سیلیسیم به کامپوزیت‌های پایه دی‌بورید زیرکونیم می‌توان به بهبود چگالش، دستیابی به

ریزساختار ریزدانه، افزایش سختی، ارتقای چقرمگی شکست، افزایش استحکام خمشی و بهبود مقاومت به اکسیداسیون نام برد [۴-۸].

کامپوزیت دی‌بورید زیرکونیم پوشش داده شده با کربن تا نزدیکی چگالی نظری به روش تف‌جوشی بدون فشار در دمای ۱۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت دو ساعت تولید شده است. با افزایش میزان کربن، سختی کامپوزیت رو به کاهش می‌گذارد که دلیل این امر، به حضور فازهای نرم غنی از کربن در دی‌بورید زیرکونیم تف‌جوشی شده برمی‌گردد [۸]. کامپوزیت دی‌بورید زیرکونیم با ۲۰ درصد حجمی کاربید سیلیسیم با افزودن پنج درصد حجمی نانوکربن سیاه به روش پرس گرم در دمای ۱۹۰۰ درجه سانتی‌گراد تولید شد. با افزودن کربن سیاه، چگالی کامپوزیت افزایش یافت زیرا کربن سیاه با ناخالصی‌های اکسیدی واکنش می‌دهد. چقرمگی شکست کامپوزیت نیز بهبود چشم‌گیری یافت (۶/۶ مگاپاسکال جذر متر) ولی استحکام خمشی و سختی آن با اندکی کاهش روبه‌رو شد [۹]. کامپوزیت دی‌بورید زیرکونیم-کاربید سیلیسیم-کربن با پیش‌ماده پلی‌کربوسیلان به روش تف‌جوشی بدون فشار در دمای ۲۰۰۰ درجه سانتی‌گراد ساخته شد و به چگالی نسبی ۹۶/۷ درصد رسید [۱۰]. با افزودن نانولوله کربنی، چقرمگی شکست کامپوزیت ساخته شده به روش پرس گرم در دمای ۱۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت با فشار ۳۰ مگاپاسکال نزدیک به ۱۵ درصد افزایش یافت ولی تغییر چندانی در سختی، استحکام خمشی و رسانش گرمایی کامپوزیت رخ نداد [۱۱].

کاهش استحکام خمشی و افزایش چقرمگی شکست کامپوزیت ساخته شده به روش پرس گرم در دمای ۲۰۰۰ درجه سانتی‌گراد با افزودن الیاف کوتاه کربنی گزارش شده است [۱۲ - ۱۴]. با افزودن گرافیت ورقه‌ای، چقرمگی شکست کامپوزیت دی‌بورید زیرکونیم با ۲۰ درصد حجمی کاربید سیلیسیم و ۱۰ درصد حجمی گرافیت تولید شده به روش پرس گرم در دمای ۱۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت افزایش یافت ولی استحکام خمشی و سختی آن دچار افت اندکی شد [۱۵ - ۱۷].

جدول ۱. ویژگی‌های مواد اولیه.

ماده اولیه	متوسط اندازه مواد	خلوص (%)
ZrB ₂	<2 μm	۹۹٫۹
SiC	<500 nm	۹۹٫۰
الماس	<10 nm	۹۸٫۳

جدول ۲. ترکیب (درصد حجمی) نمونه‌های کامپوزیتی.

نام‌گذاری	ترکیب نمونه
ZSD0	ZrB ₂ -25 vol% SiC
ZSD1	ZrB ₂ -25 vol% SiC-1 wt% nano-diamond
ZSD2	ZrB ₂ -25 vol% SiC-2 wt% nano-diamond
ZSD3	ZrB ₂ -25 vol% SiC-3 wt% nano-diamond

مخلوط پودر حاصل از مرحله قبل درون یک قالب گرافیتی که با فویل گرافیتی پوشش داده شده بود، بارگیری و فرآیند تف-جوشی پلاسمای جرقه‌ای در یک کوره پرس گرم مدل SPS-20T-10 ساخت چین به انجام رسید. چرخه گرمایش همه نمونه‌ها از دمای اتاق تا ۱۹۰۰ درجه سانتی‌گراد تعیین شد که فشار اولیه ۱۰ مگاپاسکال (حین فرآیند تف-جوشی) و فشار نهایی ۴۰ مگاپاسکال (حین مرحله تف-جوشی نهایی) به مدت هفت دقیقه اعمال شد. در پایان فرآیند گرمایش، کوره خاموش شد و پس از رسیدن به دمای اتاق، نمونه‌های تف-جوشی پلاسمای جرقه‌ای شده از قالب خارج شدند.

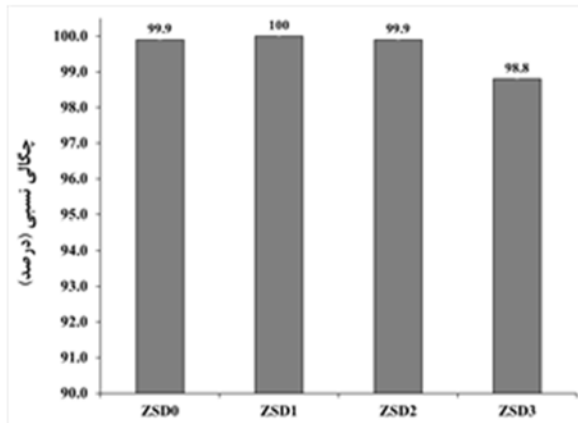
پس از پایان فرآیند تف-جوشی پلاسمای جرقه‌ای، نمونه‌های قرصی شکل به قطر سه سانتی‌متر ساخته شد. برای حذف لایه‌های گرافیت از روی سطوح نمونه‌ها، سنگ الماسه به کار گرفته شد و سپس با استفاده از سنباده (آب‌ساب) نمونه‌ها پولیش شدند. چگالی حجمی نمونه‌ها به روش ارشمیدس (بر پایه استاندارد ملی ایران، شماره ۹۱۰۷) و با استفاده از آب مقطر به عنوان واسطه غوطه‌وری اندازه‌گیری شد. چگالی نظری بر پایه قانون مخلوط‌ها که مقادیر چگالی فازهای خالص ZrB₂ و SiC و الماس به ترتیب ۶٫۱، ۳٫۲ و ۳٫۲ گرم بر سانتی‌متر مکعب است، محاسبه شد. چگالی نسبی نمونه‌های تف-جوشی پلاسمای

تاکنون پژوهش‌های مختلفی درباره تاثیر اضافه کردن افزودنی‌های کربنی بر ریزساختار، چگالش و خواص مکانیکی کامپوزیت‌های پایه دی‌بورید زیرکونیم به انجام رسیده است. با این وجود، مرور دقیق مراجع بیان‌گر آن است که تاکنون پژوهشی در راستای تاثیر افزودنی الماس بر فرآوری و ویژگی‌های کامپوزیت‌های پایه دی‌بورید زیرکونیم صورت نگرفته است. لذا در این پژوهش، یک نمونه کامپوزیتی دی‌بورید زیرکونیم-کاربید سیلیسیم به عنوان نمونه شاهد ساخته خواهد شد. سایر نمونه‌های کامپوزیتی با افزودن نانو الماس در مقادیر ۱، ۲ و ۳ درصد وزنی فاز زمینه تولید خواهند شد. فرآیند ساخت نمونه‌ها به روش تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای در دمای ۱۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت زمان هفت دقیقه و با اعمال فشار ۴۰ مگاپاسکال به انجام خواهد رسید.

۲- روش تحقیق

مواد اولیه به‌کار رفته در این پژوهش، پودر ZrB₂ با اندازه میکرونی، پودر SiC زیرمیکرونی و پودر الماس نانو اندازه هستند که دو مورد اول از شرکت چینی Xuzhou Hongwu و مورد سوم از شرکت آمریکایی US Research Nanomaterials خریداری و مشخصات آنها براساس اطلاعات ارایه شده توسط فروشندگان در جدول ۱ آورده شده است. مواد اولیه براساس درصد حجمی تعریف شده برای هر نمونه که در جدول ۲ آورده شده است، توزین شدند. پودرها جداگانه در اتانول به مدت زمان یک ساعت به روش فراصوتی پراکنده‌سازی شدند. اختلاط مواد با همدیگر نیز به مدت زمان ۳۰ دقیقه در حمام فراصوتی انجام گرفت. مخلوط به‌دست آمده، روی یک هم‌زن مغناطیسی برای تبخیر اتانول و سپس در یک خشک‌کن ساده برای خشک شدن کامل قرار داده شد. مخلوط پودر خشک شده، در هاون خرد و از یک الک با مش ۱۰۰ عبور داده شد.

چگالی نسبی ۹۸/۸ درصد دست یافته است که گویای باقی ماندن حدود ۱/۲ درصد تخلخل در ساختار نمونه تفجوشی شده است.



شکل ۱. چگالی نسبی کامپوزیت‌های ساخته شده به روش تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای

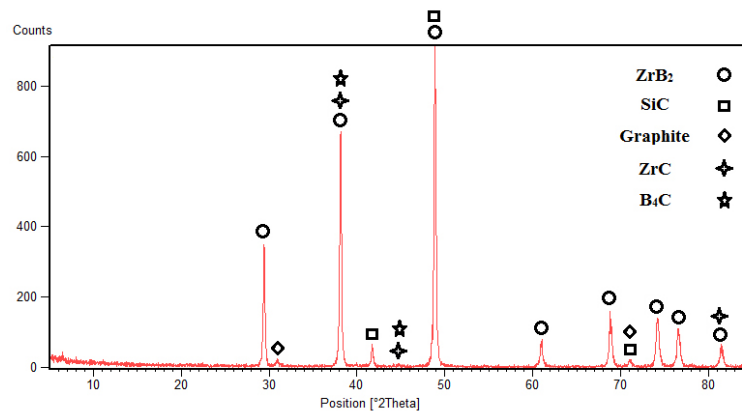
در شکل ۲، الگوی پراش پرتو ایکس برای نمونه ZSD3 (دارای بیشترین مقدار افزودنی نانوالماس به منظور شناسایی آسان‌تر فازهای جدید به سبب درصد بیشتر آن) به نمایش درآمده است. در کامپوزیت دی‌بورید زیرکونیم-کاربید سیلیسیم تقویت شده با سه درصد وزنی نانو الماس (ZSD3)، پیک‌های مربوط به فاز زمینه دی‌بورید زیرکونیم و فاز ثانویه کاربید سیلیسیم (از نوع آلفا با ساختاری بلوری هگزاگونال) شناسایی شدند. با این وجود، پیک‌های مربوط به افزودنی نانوالماس در این الگو دیده نشد. صرف‌نظر از این نکته که شاید این فاز به دلیل مقدار اندک آن توسط آنالیزگر پرتو ایکس قابل شناسایی نباشد، ممکن است این فاز وارد واکنش شده و به محصولات دیگر تبدیل شده باشد. با چنین فرضیه‌ای، فرآیند ساخت کامپوزیت در مورد مذکور را می‌توان از نوع تفجوشی واکنشی برشمرد. با بررسی دقیق‌تر پراش پرتو ایکس، وجود فازهای گرافیت، کاربید زیرکونیم و کاربید بود در مقادیر اندک آشکار شد. بنابراین، احتمال می‌رود که بخشی از افزودنی الماس به هنگام فرآیند تفجوشی به گرافیت (آلوتروپی دیگری از کربن) دگرگون شده و قسمتی از آن در اثر واکنش با اجزای دیگر کامپوزیت به فازهای کاربیدی تبدیل شده باشد. صحت چنین

جرقه‌ای شده به صورت نسبت بین چگالی حجمی و چگالی نظری تعیین می‌شود. سختی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه فرو-رونده و یکرز اندازه‌گیری شد. چقرمگی شکست نمونه‌ها نیز با اندازه‌گیری مستقیم طول ترک به وجود آمده ناشی از فرورونده و یکرز تعیین شد. ریزساختار مواد اولیه و همچنین سطوح شکست و پولیش شده نمونه‌های تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی مورد بررسی قرار گرفت. تحلیل شیمیایی نیز با استفاده از دستگاه آنالیزگر طیف‌سنجی پراش انرژی EDS به انجام رسید. شناسایی فازی نیز با استفاده از دستگاه پراش پرتو ایکس صورت گرفت.

۳- نتایج و بحث

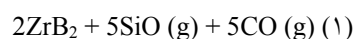
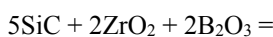
در شکل ۱ چگالی نسبی کامپوزیت‌های دی‌بورید زیرکونیم-کاربید سیلیسیم ساخته شده به روش تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای گزارش شده است. نمونه ZSD0 (فاقد فاز تقویت‌کننده نانوالماس) به چگالی نسبی حدود ۹۹/۹ درصد رسیده است. از این رو، تخلخل چندانی در ریزساختار نهایی نمونه باقی نمانده و نمونه‌ای تقریباً چگال به دست آمده است. نمونه‌های ZSD1 یعنی کامپوزیت پایه دی‌بورید زیرکونیم تقویت شده با کاربید سیلیسیم و یک درصد وزنی نانوالماس به چگالی نسبی ۱۰۰ درصد دست یافت. این نمونه بالاترین عدد چگالی نسبی را در قیاس با سایر نمونه‌ها دارد، هر چند که نمونه‌های فاقد افزودنی نانوالماس (ZSD0) و نمونه دارای دو درصد وزنی نانوالماس (ZSD2) را نیز می‌توان به عنوان نمونه‌های چگال در نظر گرفت. به بیان دیگر، دقت دهم درصدی در آزمون چگالی‌سنجی چندان مهم نیست و هر سه نمونه کامپوزیتی را می‌توان چگال و عاری از هر گونه تخلخل در نظر گرفت. از این رو می‌توان ادعا داشت که شرایط انتخاب شده برای تفجوشی نمونه‌ها جهت دستیابی به محصولات کاملاً چگال مناسب بوده است. افزودن مقادیر بیشتر فاز تقویت‌کننده نانوالماس از دیدگاه چگالش مطلوب نیست زیرا نمونه حاوی سه درصد وزنی نانوالماس (ZSD3) به

فرضیاتی با بررسی‌های ترمودینامیکی می‌تواند مورد تایید قرار بگیرد که در بخش آتی بدان پرداخته خواهد شد.

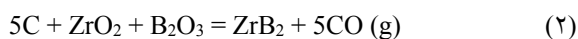


شکل ۲. الگوی پراش پرتو ایکس کامپوزیت ZrB₂/SiC

است. بنابراین، ذرات دی‌بورید زیرکونیم جدید ریز با قابلیت تف‌جوشی‌پذیری بالا احتمال تشکیل دارند. محصولات گازی ناشی از واکنش ۱ به هنگام فرآیند تف‌جوشی امکان خروج از کوره را دارند زیرا شرایط خلأ در کوره برقرار است و همچنین فشار وارده بر ذرات مخلوط پودر نیز خارج شدن گازها را تسهیل می‌نماید.



همانند نقش احیاکننده کاربید سیلیسیم (رابطه ۱)، فاز کربنی (الماس) نیز می‌تواند به زدایش ناخالصی‌های اکسیدی سطحی ذرات پودر دی‌بورید زیرکونیم کمک کند (رابطه ۲). از نظر ترمودینامیکی، الماس قدرت احیاکنندگی بیشتری نسبت به کاربید سیلیسیم دارد زیرا رابطه ۲ در دمای پایین‌تری (۱۵۱۵ درجه سانتی‌گراد) رخ می‌دهد.



الماس نه تنها به حذف لایه‌های اکسیدی ذرات دی‌بورید زیرکونیم کمک می‌کند، بلکه می‌تواند ناخالصی‌های سطحی فاز

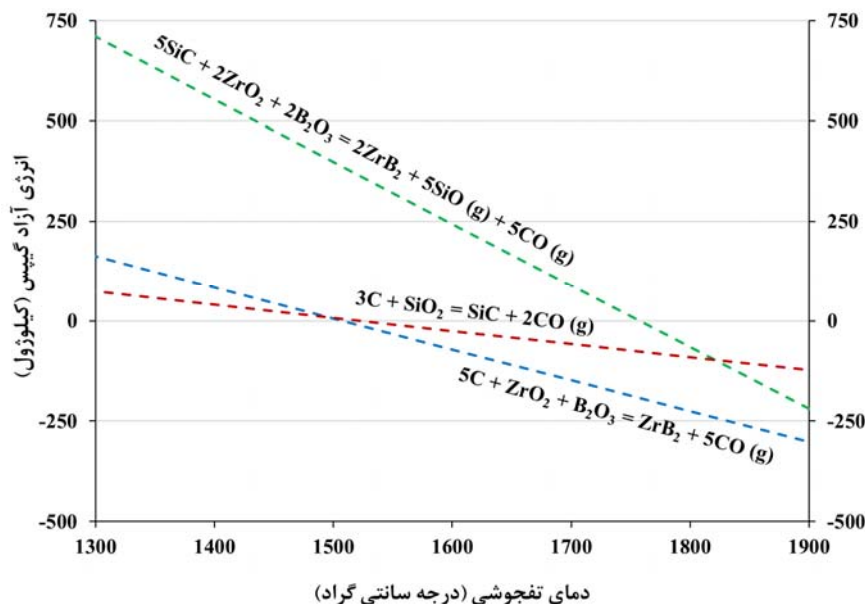
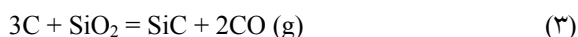
به نظر می‌رسد که الماس در مراحل پایانی فرآیند تف‌جوشی، در نقش یک کمک‌زینتر عمل می‌کند و با انجام برخی واکنش‌ها در فصل مشترک ذرات، به زدایش ناخالصی‌های اکسیدی B₂O₃ و ZrO₂ از سطح ذرات ZrB₂ و ناخالصی اکسیدی SiO₂ از سطح ذرات SiC می‌انجامد. در حالت کلی برای دست‌یابی به چگالی نسبی ایده‌آل در کامپوزیت‌های پایه ZrB₂ (و سرامیک‌های غیر-اکسیدی دیگر)، حذف چنین ناخالصی‌هایی ضرورت دارد، زیرا حضور اکسیدهای سطحی به رشد بی‌رویه دانه‌ها و همچنین حبس شدن تخلخل‌ها درون دانه‌های ZrB₂ منجر می‌شود.

شکل ۳ تغییرات انرژی آزاد گیس مربوط به واکنش‌های شیمیایی افزودنی‌های کاربید سیلیسیم و الماس با لایه‌های اکسیدی سطحی در سیستم دی‌بورید زیرکونیم-کاربید سیلیسیم-الماس را نشان می‌دهد که منجر به احیای اکسیدهای مضر و تبدیل آنها به دانه‌های بسیار ریز دی‌بورید زیرکونیم و کاربید سیلیسیم می‌شوند. به‌طور کلی، هر چند که کاربید سیلیسیم به عنوان یک فاز ثانویه غیرواکنشی شناخته می‌شود ولی به‌ر حال از نظر ترمودینامیکی، وقوع یک واکنش شیمیایی میان کاربید سیلیسیم و لایه‌های اکسیدی سطحی زیرکونیم و بوریا (رابطه ۱) در دماهای بالاتر از ۱۷۶۰ درجه سانتی‌گراد محتمل

کاربرد سیلیسیم (به ویژه سیلیس) را نیز براساس واکنش شیمیایی

۱۵۱۵ درجه سانتی گراد امکان وقوع دارد.

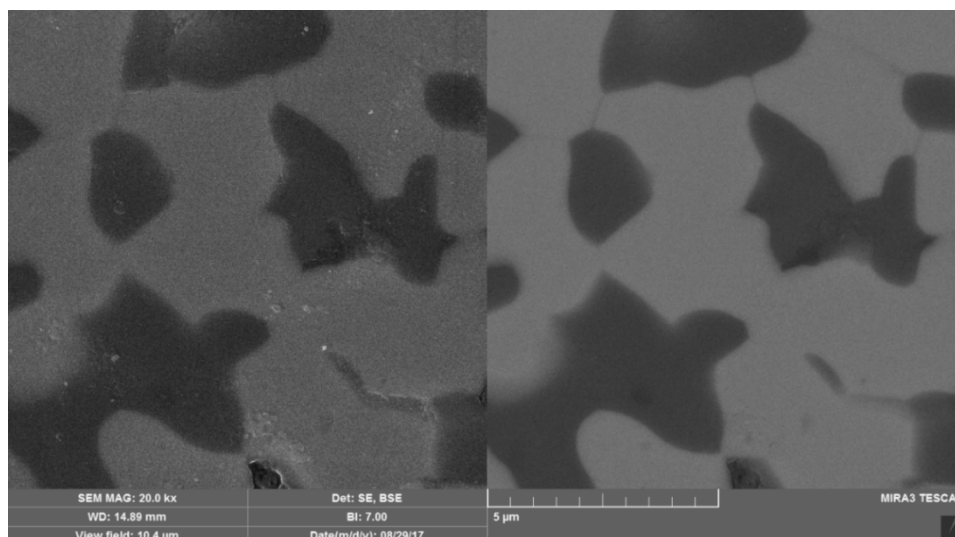
رابطه ۳ بزداید. این واکنش نیز در دماهای بالاتر از



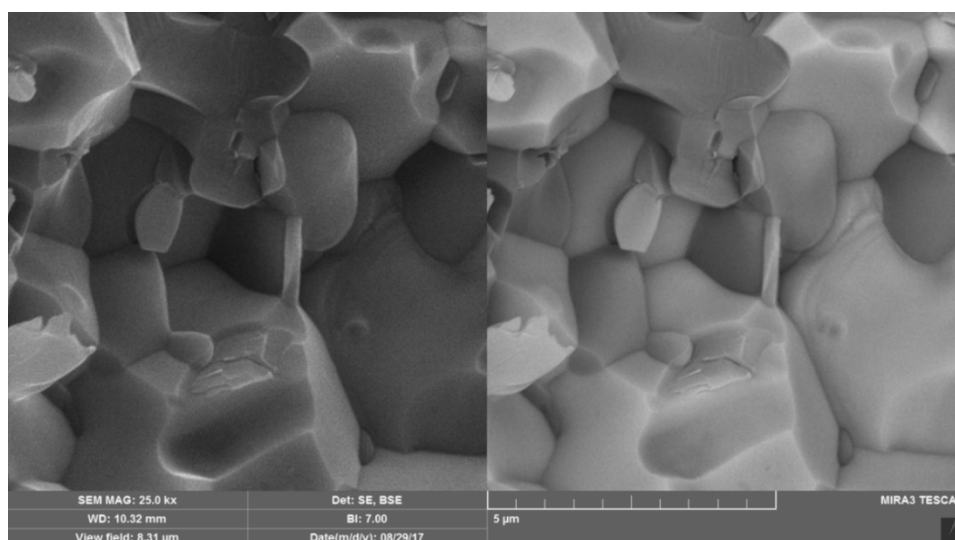
شکل ۳. انرژی آزاد گیبس بر حسب دمای تفجوشی برای واکنش‌های منتج به تولید فازهایی از جنس مواد اولیه

مرزدانه‌های زمینه دی‌بورید زیرکونیم، از رشد افراطی دانه‌ها جلوگیری کرده است. از این رو، فاز کاربرد سیلیسیم، نقش بسیار مثبتی در دستیابی به کامپوزیت‌های پایه دی‌بورید زیرکونیم (با ساختار ریزدانه) بازی می‌کند. به نظر می‌رسد که افزودنی کاربرد سیلیسیم توانسته است به پیشبرد فرآیند تفجوشی و چگالش دی‌بورید زیرکونیم یاری رساند. عدد محاسبه شده برای چگالی نسبی این کامپوزیت (۹۹/۹ درصد) نیز با مشاهدات ریزساختاری سازگار است زیرا هیچ‌گونه تخلخل و حفره مشهودی در تصاویر مربوطه دیده نمی‌شود.

شکل‌های ۴ و ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح پرداخت شده و مقطع شکست کامپوزیت ZSD0 را نشان می‌دهد. فاز دی‌بورید زیرکونیم به رنگ روشن و فاز کاربرد سیلیسیم به رنگ تیره در این تصاویر از یکدیگر قابل تفکیک هستند. نمونه کامپوزیتی پایه دی‌بورید زیرکونیم که با ۲۵ درصد حجمی ذرات کاربرد سیلیسیم (فاقد افزودنی نانوالماس) تقویت شده است، تقریباً به چگالی نظری خود دست یافته است. اندازه میانگین دانه‌های دی‌بورید زیرکونیم در ریزساختار، رشد چندانی نسبت به اندازه پودر اولیه (دو میکرومتر) نداشته است. به عبارت دیگر، حضور ذرات کاربرد سیلیسیم به عنوان فاز ثانویه در



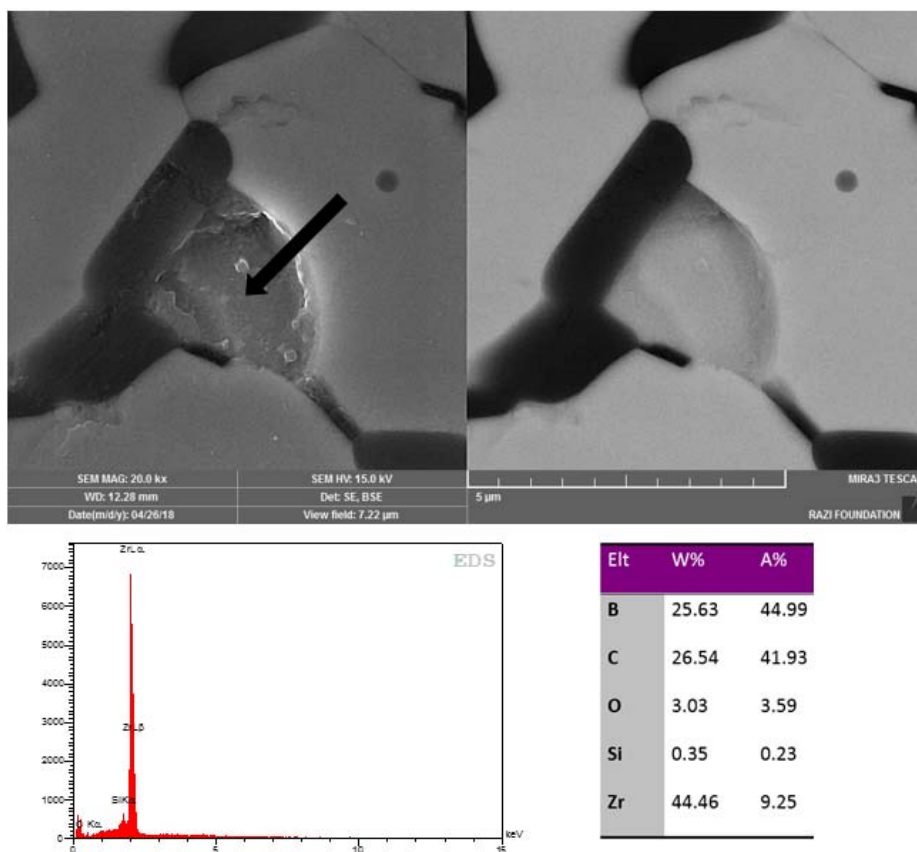
شکل ۴. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح پرداخت شده کامپوزیت ZSD0



شکل ۵. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع شکست کامپوزیت ZSD0

خاکستری متوسط دیده می‌شود، آنالیز عنصری گرفته شده که نتایج مربوطه در زیر همان تصویر SEM ارائه شده است. چنین به نظر می‌رسد که ناحیه مذکور غنی از عناصر کربن، بور و زیرکونیم است و چه بسا بتوان آنجا را به فازهای کاربیدی تشکیل شده به صورت درجا (کاربید زیرکونیم و کاربید بور) نسبت داد. در واقع این فرضیه با نتایج آنالیز فازی و بررسی‌های ترمودینامیکی نیز سازگار است و به واکنش‌های شیمیایی فوق‌الذکر اطلاق دارد.

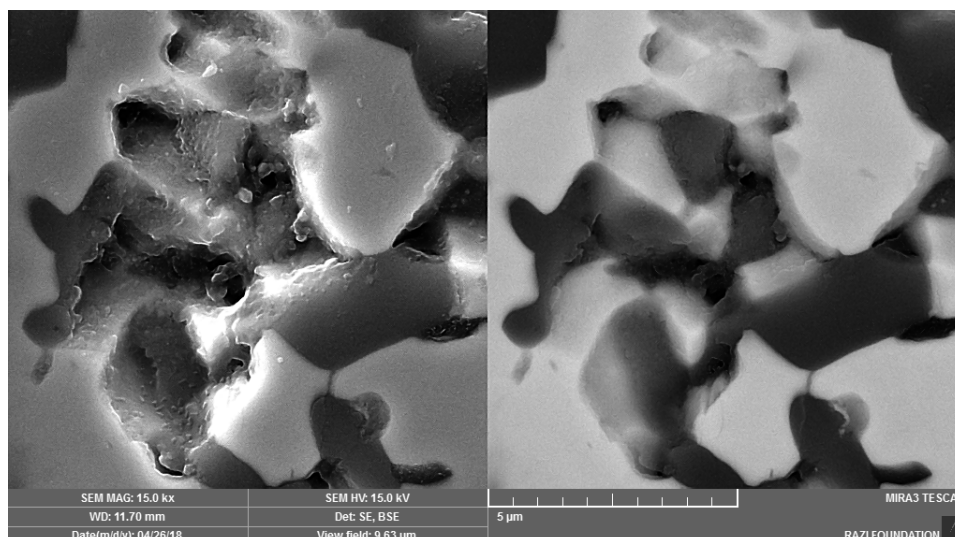
تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح پرداخت شده کامپوزیت ZSD1 در شکل ۶ به نمایش درآمده است. مشاهدات ریزساختاری عدد به دست آمده برای چگالی نسبی (۱۰۰ درصد) را تایید می‌کند. هیچ نوع حفره یا تخلخلی در ساختار نمونه تفجوشی شده وجود ندارد. مناطق به رنگ روشن نشان‌دهنده فاز زمینه دی‌بورید زیرکونیم و فازهای خاکستری تیره (متماثل به سیاه) بیانگر فاز تقویت‌کننده کاربید سیلیسیم هستند. از ناحیه میانی این تصویر که با نماد پیکان مشخص شده است و به رنگ



شکل ۶. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح پرداخت شده کامپوزیت ZSD1 و آنالیز عنصری از منطقه مشخص شده با پیکان

نمونه نیز به چگالی نظری خود رسیده است و فاقد تخلخل ملموس در ریزساختار خود خواهد بود. شایان ذکر است که در تصویر میکروسکوپی شکل ۷ بخش‌هایی از فازهای سخت کاربید زیرکونیم و کاربید بور ممکن است به هنگام فرآیند پرداخت کاری دچار کندگی شده باشند و گرنه آثار به ظاهر حفره-مانند، نمایشگر تخلخل نیستند.

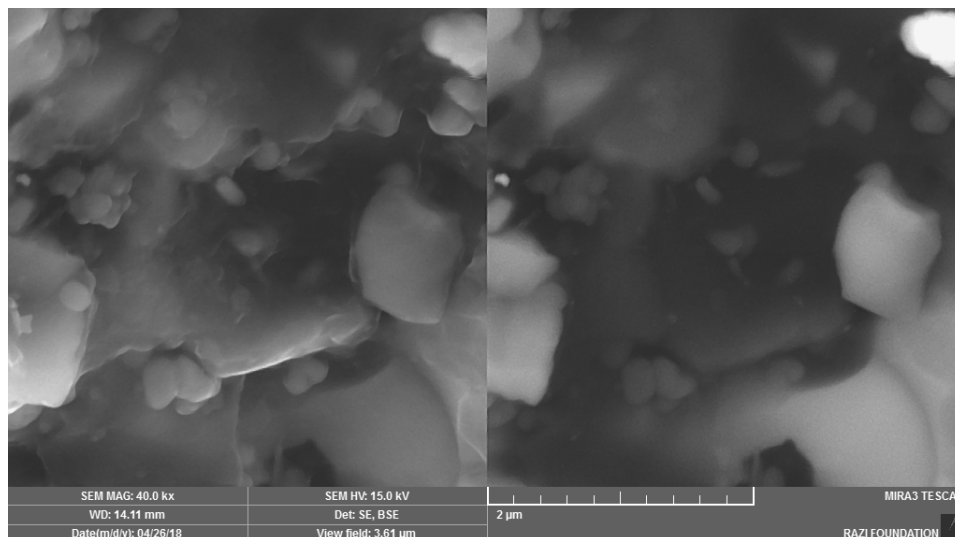
تشکیل فازهای کاربیدی درجا در تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح پرداخت شده کامپوزیت ZSD2 (شکل ۷) نیز به صورت مشهودتری دیده می‌شود زیرا درصد افزودنی نانو-الماس در این نمونه، که منجر به وقوع واکنش‌های کاربیدزا شده، دو برابر بیشتر از مقدار آن در کامپوزیت ZSD1 است. با توجه به چگالی نسبی بالای کامپوزیت ZSD2 (۹۹/۹ درصد)، این



شکل ۷. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح پرداخت شده کامپوزیت ZSD2

عصری از مناطق حاوی فازهای با اندازه نانو، نشان‌دهنده غنی بودن آن نواحی از عناصر زیرکونیم، کربن و هم‌چنین بور است.

تشکیل درجای فازهای کاربیدی (کاربید زیرکونیم و کاربید بور) در نانو اندازه را در سطح مقطع شکست نمونه کامپوزیتی ZSD3 نیز می‌توان مشاهده کرد (شکل ۸). آنالیز

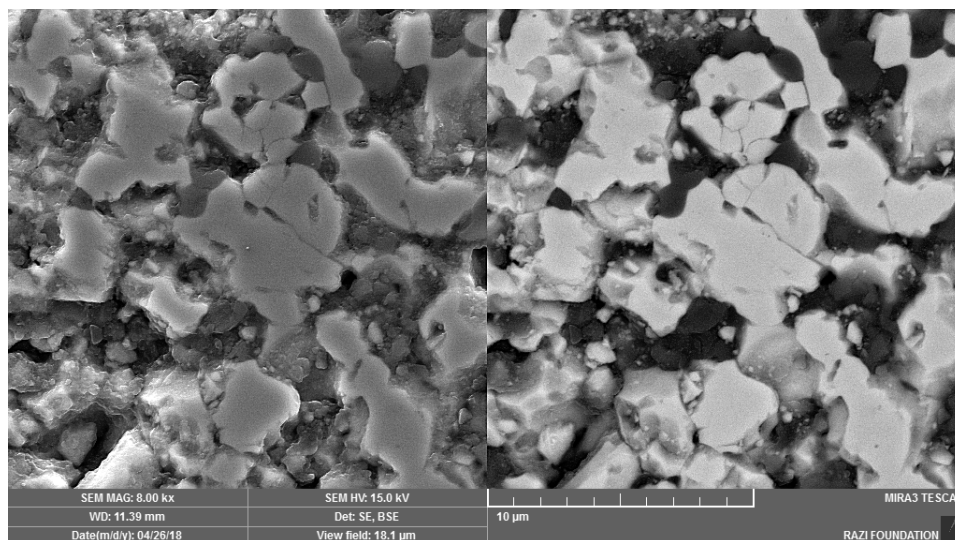


شکل ۸. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع شکست کامپوزیت ZSD3

می‌شود، چند حفره به رنگ سیاه در ریزساختار نمونه تف‌جوشی شده وجود دارد. این نتیجه بیانگر آن است که افزودن بیش از حد نانوماس ممکن است به افت چگالی نسبی و عدم چگالش

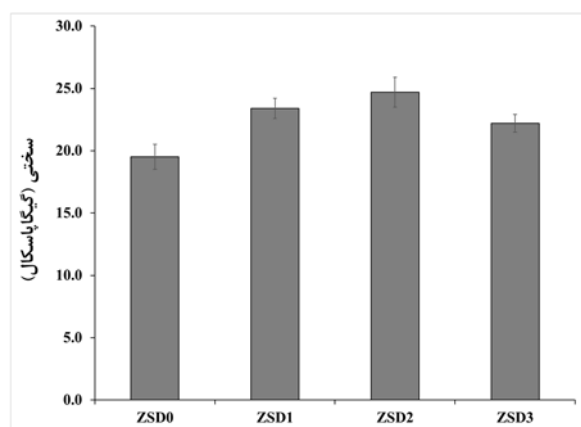
تصویر میکروسکوپ الکترونی از سطح پرداخت کامپوزیت ZSD3 در شکل ۹ به نمایش درآمده است. مشاهدات ریزساختاری با عدد چگالی نسبی (۹۸٫۸ درصد) این کامپوزیت هم‌خوانی دارد. همان‌گونه که آشکارا در این تصویر دیده

کامل نمونه منجر شود. از این رو، مقدار دو درصد وزنی نانو-الماس به عنوان میزان بهینه این افزودنی در کامپوزیت‌های دی‌بورید زیرکونیم-کاربید سیلیسیم انتخاب می‌شود.



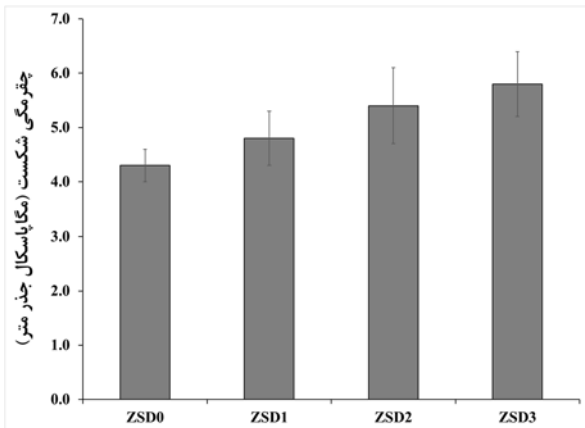
شکل ۹. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح پرداخت شده کامپوزیت ZSD3

تشکیل فازهای درجای کاربیدی که سختی بالایی دارند، موجب افزایش سختی نمونه‌های تقویت شده با نانوالماس شده است. این فازها نه تنها سختی ذاتی بالایی دارند بلکه حضور آنها در ریزساختار مانع از حرکت نابجایی‌ها و بالطبع جلوگیری از تغییر شکل پلاستیک بیشتر می‌شوند که سخت‌تر شدن هر چه بیشتر کامپوزیت را در پی دارد.



شکل ۱۰. سختی ویکرز کامپوزیت‌های ساخته شده به روش تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای

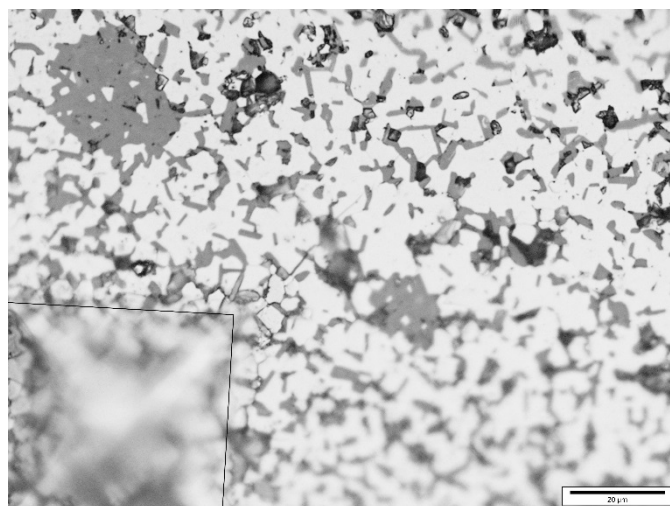
در نمودار شکل ۱۰، سختی ویکرز نمونه‌های سرامیکی ساخته شده به روش تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای گزارش شده است. چگالی نسبی هر ماده‌ای، یکی از پارامترهای تعیین‌کننده خواص مکانیکی (برای نمونه: سختی و استحکام) آن ماده است. تخلخل‌های موجود در یک نمونه، هیچ‌گونه مقاومتی در برابر فشار وارده ناشی از فرورونده از خود نشان نمی‌دهند و تغییر-شکل در سطح قطعه در معرض آزمون سختی‌سنجی، آسان‌تر به وجود می‌آید. از همین رو، سختی نمونه‌های دارای متخلخل، پایین‌تر از نمونه‌های هم‌جنس چگال است. سختی نمونه ZSD0 (کامپوزیت فاقد افزودنی نانوالماس) برابر ۱۹/۵ گیگاپاسکال به-دست آمد. هر سه نمونه کامپوزیتی تقویت شده با نانوالماس، سختی بیشتری نسبت به نمونه فاقد افزودنی الماس دارند به-گونه‌ای اعداد سختی ۲۳/۴، ۲۴/۷ و ۲۲/۲ گیگاپاسکال به ترتیب برای نمونه‌ها ZSD1، ZSD2 و ZSD3 حاصل شد. پس به‌طور کلی با افزایش درصد فاز تقویت‌کننده نانوالماس به کامپوزیت، سختی نمونه افزایش می‌یابد. کاهش ناچیز سختی در نمونه ZSD3 نسبت به دو نمونه دیگر را می‌توان به وجود ۱/۲ درصد تخلخل در ریزساختار نهایی قطعه ارتباط داد. به نظر می‌رسد که



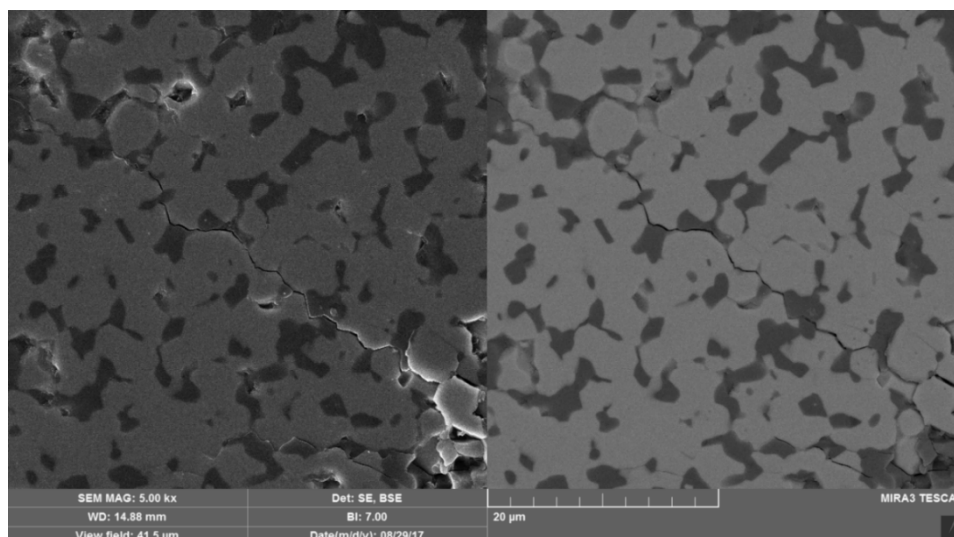
شکل ۱۱. چقرمگی شکست کامپوزیت‌های ساخته شده به روش تف-جوشی پلاسمای جرقه‌ای

افزون بر انحراف ترک، سازوکارهای چقرمه‌سازی دیگری هم-چون انشعاب ترک، پل زدن ترک و شکسته شدن ذرات کاربید سیلیسیم نیز در کامپوزیت‌های مذکور دیده شده است. بنابراین بهبود چقرمگی شکست کامپوزیت ZSD0 را می‌توان به فعال شدن سازوکارهای یاد شده نسبت داد.

نتایج برآوردهای چقرمگی شکست نمونه‌های کامپوزیتی ساخته شده به روش تف‌جوشی پلاسمای جرقه‌ای در نمودار شکل ۱۱ ارائه شده است. این تخمین‌ها با اندازه‌گیری مستقیم طول ترک‌های ایجاد شده ناشی از فرورونده ویکرز به هنگام آزمون سختی‌سنجی به‌دست آمده است. برای مثال در شکل ۱۲، تصویر میکروسکوپ نوری از محل اثر فرورونده ویکرز در نمونه ZSD1 و ترک ناشی از آن به نمایش درآمده است. چقرمگی شکست نمونه‌ها با افزایش میزان افزودنی نانوالماس تقریباً به صورت خطی از مقدار ۴/۳ مگاپاسکال جذر متر برای نمونه نانوالماس (ZSD0) تا مقدار ۵/۸ مگاپاسکال جذر متر برای نمونه حاوی بیشترین میزان نانوالماس (ZSD3) افزایش یافته است. مسیر گسترش ترک ناشی از فرورونده ویکرز در نمونه کامپوزیت ZSD0 در شکل ۱۳ نشان داده شده است. ترک ایجاد شده در این نمونه، با فازهای کاربید سیلیسیم برهم‌کنش داشته و منحرف شده است.



شکل ۱۲. تصویر میکروسکوپ نوری از محل اثر فرورونده ویکرز در کامپوزیت ZSD1 و ترک ایجاد شده در یکی از گوشه‌ها



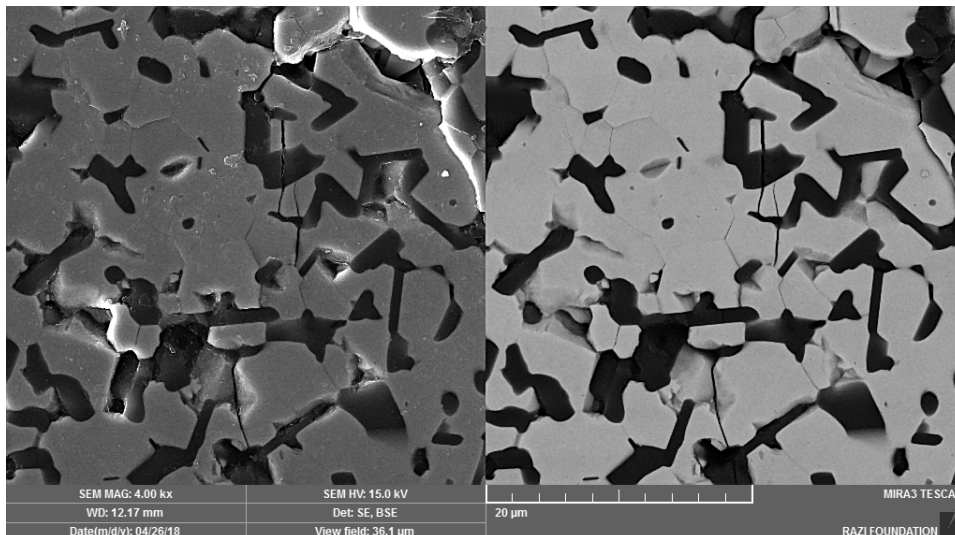
شکل ۱۳. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مسیر ترک ناشی از فرورونده ویکرز در کامپوزیت ZSD0

پیدایش تنش‌های پسماند در فصل مشترک‌های میان فازها اجتناب‌ناپذیر است.

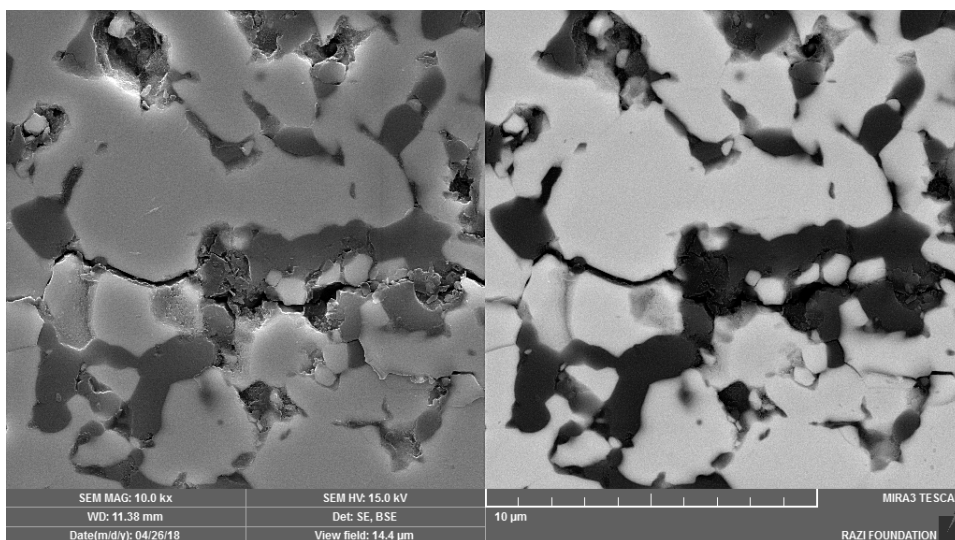
برهم‌کنش‌های ترک با ریزساختار، تحت کنترل تنش‌های پسماندی است که به سبب ناسازگاری در ویژگی‌های گرمایی (هم‌چون ضرایب انبساط حرارتی) و مکانیکی (مدول‌های کشسان) فازها به‌وجود می‌آیند. در حالت کلی، سهم مشارکت سازوکار انحراف ترک در بهبود چقرمگی شکست یک کامپوزیت به تعداد انحراف‌های رخ داده و زاویه هر انحراف بستگی دارد. هر چه مسیر پیشروی ترک پر پیچ و خم باشد، یک شاخص کیفی از جذب بیشتر انرژی ترک به هنگام گسترش آن است [۱۸ - ۲۰].

شکل‌های ۱۴ و ۱۵ به ترتیب تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مسیر ترک ناشی از فرورونده ویکرز در کامپوزیت‌های ZSD1 و ZSD3 را نشان می‌دهد. افزون بر سازوکارهای چقرمه‌سازی یاد شده برای نمونه فاقد افزودنی نانوالماس، به نظر می‌رسد که انرژی ترک پیش‌رونده در مواجهه با مناطق تشکیل شده به صورت درجا (کاربیدهای زیرکونیم و بور) ناشی از افزودن نانوالماس، دچار استهلاک و میرایی بیشتری شده است. چه بسا همین امر منجر به بهبود چقرمگی شکست نمونه‌های تقویت شده با فاز نانوالماس شده باشد.

به‌طور کلی، هنگام سرمایش نمونه‌ها از دمای نهایی تف‌جوشی و به دلیل اختلاف ضرایب انبساط حرارتی فازهای SiC ، ZrB_2 ، B_4C ، ZrC و گرافیت (بر پایه آنالیز فازی ارایه شده در شکل ۲)،



شکل ۱۴. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مسیر ترک ناشی از فرورونده ویکرز در کامپوزیت ZSD1



شکل ۱۵. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از مسیر ترک ناشی از فرورونده ویکرز در کامپوزیت ZSD3

۴- نتیجه‌گیری

بهینه برای فاز تقویت‌کننده نانوالماس تعیین شد. فرآیند تف-جوشی در حضور فاز نانوالماس از نوع واکنشی بود زیرا ترکیب نهایی کامپوزیت فازهای جدید گرافیت (ناشی از دگرگونی فازی الماس به گرافیت در شرایط تف-جوشی) و همچنین فازهای تشکیل شده در جای کاربرد زیرکونیم و کاربرد بور را در بر داشت. به‌طور کلی سختی و چقرمگی شکست نمونه‌های تقویت شده با نانوالماس با افزایش مقدار افزودنی، افزایش یافت. حضور هم‌زمان کاربرد سیلیسیم و فازهای پدیدار شده در اثر افزودن نانوالماس، تاثیر چشم‌گیری در بهبود خواص مکانیکی (سختی

مقدار افزودنی نانوالماس بر چگالش کامپوزیت‌های فوق دما بالای دی‌بورید زیرکونیم-کاربید سیلیسیم تاثیر مشهودی نداشت زیرا حتی نمونه فاقد افزودنی نانوالماس نیز به چگالی نظری خود رسید. به نظر می‌رسد که شرایط انتخاب شده برای فرآیند تف-جوشی پلاسمای جرقه‌ای (دمای ۱۹۰۰ درجه سانتی‌گراد، زمان هفت دقیقه و فشار اعمالی ۴۰ مگاپاسکال) مناسب بوده باشد. به‌هر حال افزودن بیش از حد نانوالماس موجب افت فرآیند چگالش شد و لذا مقدار دو درصد وزنی به عنوان میزان

9. S. R. Levine, E. J. Opila, M. C. Halbig, J. D. Kiser, M. Singh and J. A. Salem, Evaluation of ultra-high temperature ceramics for aeropropulsion use, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 22, pp. 2757-2767, 2002.
10. S. Zhu, W. G. Fahrenholtz and G. E. Hilmas, Enhanced densification and mechanical properties of ZrB₂-SiC processed by a preceramic polymer coating route, *Scripta Materialia*, vol. 59, pp. 123-126, 2008.
11. W. B. Tian, Y. M. Kan, G. J. Zhang, P. L. Wang, Effect of Carbon Nanotubes on the Properties of ZrB₂-SiC Ceramics, *Materials Science and Engineering*, 2008.
12. F. Yang, X. Zhang, J. Han and S. Du, Processing and mechanical properties of short carbon fibers toughened zirconium diboride-based ceramics, *Materials and Design*, vol. 29, pp. 1817-1820, 2008.
13. F. Yang, X. Zhang, J. Han and S. Du, Mechanical properties of short carbon fiber reinforced ZrB₂-SiC ceramic matrix composites, *Materials Letters*, vol. 62, pp. 2925-2927, 2008.
14. F. Yang, X. Zhang, J. Han and S. Du, Characterization of hot-pressed short carbon fiber reinforced ZrB₂-SiC ultra-high temperature ceramic composites, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 472, pp. 395-399, 2009.
15. X. Zhang, Z. Wang, X. Sun, W. Han, C. Hong, Effect of Graphite Flake on the Mechanical Properties of Hot Pressed ZrB₂-SiC Ceramics, *Materials Letters*, 2008.
16. S. Zhou, Z. Wang, W. Zhang, Effect of Graphite Flake Orientation on Microstructure and Mechanical Properties, *Journal of Alloys and Compounds*, 2009.
17. Z. Wang, S. Wang, X. Zhang, P. Hu, W. Han, C. Hong, Effect of Graphite Flake on Microstructure as Well as Mechanical Properties and Thermal Shock Resistance of ZrB₂-SiC Matrix Ultrahigh Temperature Ceramics, *Journal of Alloys and Compounds*, 2009.
18. M. Shahedi Asl, M. Ghassemi Kakroudi and S. Noori, Hardness and toughness of hot pressed ZrB₂-SiC composites consolidated under relatively low pressure, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 619, pp. 481-487, 2015.
19. M. Shahedi Asl, M. Ghassemi Kakroudi, R. Abedi Kondolaji and H. Nasiri, Influence of graphite nano-flakes on densification and mechanical properties of hot-pressed ZrB₂-SiC composite, *Ceramics International*, vol. 41, pp. 5843-5851, 2015.
20. M. Jaber Zamharir, M. Shahedi Asl, M. Ghassemi Kakroudi, N. Pourmohammadi Vafa

و چقرمگی شکست) کامپوزیت‌های دی‌بورید زیرکونیم-کاربید سیلیسیم داشت. در انتها انواع سازوکارهای چقرمه‌سازی در کامپوزیت‌های یاد شده مورد شناسایی و بحث قرار گرفت.

تشکر و قدردانی

این پژوهش با حمایت مالی حوزه معاونت پژوهشی دانشگاه محقق اردبیلی اجرا گردیده است.

مراجع

1. W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas, I. G. Talmy and J. A. Zaykoski, Refractory diborides of zirconium and hafnium, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, pp. 1347-1364, 2007.
2. B. Basu and K. Balani, *Advanced Structural Ceramics*, New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2011.
3. J. F. Justin and A. Jankowiak, Ultra high temperature ceramics: densification, properties and thermal stability, *AerospaceLab Journal*, pp. 1-11, 2011.
4. Z. Balak, M. Azizieh, H. Kafashan, M. Shahedi Asl, Z. Ahmadi, Optimization of effective parameters on thermal shock resistance of ZrB₂-SiC-based composites prepared by SPS: Using Taguchi design, *Materials Chemistry and Physics*, vol. 196, pp. 333-340, 2017.
5. M. Shahedi Asl, M. Ghassemi Kakroudi, F. Golestani-Fard and H. Nasiri, A Taguchi approach to the influence of hot pressing parameters and SiC content on the sinterability of ZrB₂-based composites, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 51, pp. 81-90, 2015.
6. M. Shahedi Asl and M. Ghassemi Kakroudi, A processing-microstructure correlation in ZrB₂-SiC composites hot-pressed under a load of 10 MPa, *Universal Journal of Materials Science*, vol. 3, pp. 14-21, 2015.
7. M. Shahedi Asl, A. Sabahi Namini and M. Ghassemi Kakroudi, Influence of silicon carbide reinforcement on the microstructural development of hot pressed zirconium and titanium diborides, *Ceramics International*, vol. 42, pp. 5375-5381, 2016.
8. S. Zhu, W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas and S. C. Zhang, Pressureless sintering of carbon-coated zirconium diboride powders, *Materials Science and Engineering A*, vol. 459, pp. 167-171, 2007.

and M. Jaber Zamharir, Significance of hot pressing parameters and reinforcement size on sinterability and mechanical properties of ZrB₂-25 vol% SiC UHTCs, *Ceramics International*, vol. 41, pp. 9628-9636, 2015.