

بررسی تأثیر همزمان ذرات SiC نانو و میکرون بر استحکام خمشی و رفتار سینتر بدون فشار

کامپوزیت بر پایه دی‌بورید زیرکونیم (ZrB₂) تقویت شده با نیتريد آلومینیوم (AlN)

زینب نصیری، مهری مشهدی*

دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع مواد و فناوریهای ساخت پژوهشکده سرامیک، تهران، ایران.

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۵/۱۲/۱۱، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۶/۵/۳۰، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۶/۷/۱

چکیده در این تحقیق، نانوکامپوزیت ZrB₂-SiC به روش سینتر بدون فشار تولید گردید. از پودر AlN در مقیاس میکرون به عنوان افزودنی استفاده شد. به منظور بررسی تأثیر حضور همزمان ذرات SiC نانو و میکرون ابتدا پودر ZrB₂ به همراه درصدهای مختلف از SiC نانو و میکرون در آسیاب سیاره‌ای با به مدت دو ساعت با سرعت ۲۰۰ rpm آسیاب شدند. مخلوط حاصل پس از پرس گرم اولیه در دمای ۸۰°C و فشار ۱۰۰ MPa تحت فرآیند پرس ایزواستاتیک سرد (CIP) قرار گرفته و در دمای ۲۱۵۰ درجه سانتی‌گراد سینتر شد. به منظور تعیین نسبت بهینه SiC نانو به میکرون، چگالی نسبی، سختی و چقرمگی نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. سپس، ذرات AlN به کامپوزیت ZrB₂-SiC اضافه شده و ریزساختار و خواص مکانیکی آن مورد بررسی قرار گرفت. نتایج حاصل شده از تمامی نمونه‌ها در ترکیبات مختلف نشان می‌دهند که با تغییر درصد حجمی SiC نانو از ۲۰ درصد حجمی نانو به ۱۵ درصد نانو و پنج درصد میکرون، کاهش در تخلخل و افزایش در چگالی رخ می‌دهد. با بررسی ریزساختاری و اندازه‌گیری خواص مکانیکی نمونه‌ها بیشترین سختی و چقرمگی شکست نیز، در ترکیب دارای به ترتیب ۱۵ و ۵ درصد حجمی SiC نانو و میکرون و با مقادیر ۱۵/۹ GPa و ۴/۹ Mpa.m^{1/2} مشاهده شد. با افزودن ذرات ۷/۵ درصد حجمی AlN چگالی به ۹۸/۱ درصد و مقادیر سختی و چقرمگی شکست به ۱۷/۱ GPa و ۵/۷ Mpa.m^{1/2} افزایش یافت.

کلمات کلیدی: نانوکامپوزیت، دی‌بورید زیرکونیم، کاربید سیلیسیم، نیتريد آلومینیوم، سینتر بدون فشار.

Investigation on Microstructure, Mechanical Properties and Pressureless Sintering Behavior of ZrB₂-SiC nano/micron Composites Toughened by AlN

Zeynab Nasiri, Mehdi Mashhadi*

Malek-e-Ashtar University of Technology, Faculty of Materials & Manufacturing Processes, Tehran, Iran.

Abstract In the present paper, ZrB₂-SiC nanocomposite was developed by pressureless sintering method. Micro sized AlN powder and SiC powderes at nano and micro-sized scale were used as additive. In order to produce composite samples, the primary powders were milled and blended in planetary ball mill apparatus with rotational speed of 200rpm and then processed using hot pressing (80°C and 100MPa), cold isostatic press and sintering at 2150°C. The values of relative density and porosity of samples were measured to evaluate the effect of presence of micro-sized SiC and SiC nano particles simultaneously on the pressureless sintering behavior of ZrB₂-SiC. In order to compare the microstructure and mechanical properties of samples Scanning Electron microscopy (SEM), equipped with EDS spectroscopy, XRD analysis, hardness and toughness tests were used. The results show that as the volume percentage of nano SiC decreases to 15 vol.% and AlN increases to 7.5 vol.% the hardness (17.1 GPa), toughness (5.7 MPa.m^{1/2}) and relative density (98.1%) increase.

Keywords: Ultra high temperature ceramics, ZrB₂-SiC nano/micron composites, Pressureless sintering, mechanical properties.

۱- مقدمه

میکرومتری در پوشش‌های سرامیکی ارائه شده است [۶]. نتایج این گزارش‌ها نشان می‌دهد که استفاده همزمان از یک تقویت کننده در دو اندازه مختلف می‌تواند خواص مکانیکی را بهبود بخشد. اما تاکنون هیچ گزارشی مبنی بر حضور همزمان ذرات SiC نانو و میکرون در کامپوزیت‌های بر پایه ZrB₂ ارائه نشده است. بر همین اساس در این تحقیق، به منظور دستیابی به توزیع یکنواخت ذرات SiC نانو و شکسته شدن آگلومره‌ها، پودر SiCnano به همراه SiC میکرون به عنوان فاز تقویت کننده در کامپوزیت بر پایه ZrB₂ مورد استفاده قرار گرفت و پس از تعیین نسبت بهینه ذرات SiC نانو به میکرون، به منظور بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت ZrB₂-SiC، ذرات AlN به عنوان افزودنی به آن اضافه گردید.

۲- روش تحقیق

در این تحقیق، پودر ZrB₂ (۸۰-۷۰ درصد حجمی) با متوسط اندازه ذرات ۱۰ میکرون به عنوان زمینه کامپوزیت مورد استفاده قرار گرفت. از پودر SiC نانو (با متوسط اندازه ذرات ۴۰ نانومتر)، SiC میکرون (با متوسط اندازه ذرات ۱۰ میکرون) و AlN (با متوسط اندازه ذرات ۱۰ میکرون) نیز به عنوان فاز تقویت کننده استفاده شد. به منظور ساخت نمونه‌های کامپوزیتی، پودر ZrB₂ به همراه پودرهای SiC نانو و میکرون با نسبت‌های 20:0، 15:5، 10:10 و 5:15 در آسیاب سیاره‌ای (با محفظه و گلوله‌های زیرکونیا) به مدت دو ساعت با سرعت ۲۰۰ rpm در محیط ایزوپروپانول آسیاب گردید. مخلوط حاصل پس از پرس گرم اولیه در دمای ۸۰°C و فشار ۷۰MPa (به منظور شکل‌دهی مخلوط پودری)، جهت افزایش استحکام خام تحت فرآیند پرس ایزواستاتیک سرد (CIP) با فشار ۲۰۰۰bar قرار گرفت. فرآیند سینتر بدون فشار نیز در کوره گرافیتی دما بالا (ساخته شده در دانشگاه صنعتی مالک اشتر) در دمای ۲۱۵۰°C تحت اتمسفر آرگون صورت گرفت. پس از تعیین نسبت بهینه ذرات SiC نانو به میکرون، به منظور بهبود خواص کامپوزیت ZrB₂-SiC، ذرات AlN (با درصد‌های حجمی ۲/۵، ۵، ۷/۵، ۱۰، ۱۲/۵ و ۱۵) به آن اضافه گردید. در جدول‌های ۱ و ۲ نام و ترکیب نمونه‌های تولید شده در این تحقیق آورده شده است. جهت بررسی تأثیر حضور همزمان ذرات SiC نانو و میکرون و ذرات AlN مقادیر چگالی نسبی و

سرامیک‌های ZrB₂ و HfB₂ به عنوان نمونه‌ای از سرامیک‌های فوق‌دمابالا در صنعت هوافضا کاربردهای ویژه‌ای دارند. این دو بورید دارای نقطه ذوب بالایی هستند (بیش از ۳۲۰۰ درجه سانتی‌گراد) [۱] و همچنین هدایت حرارتی و الکتریکی بالا، سختی بالا، استحکام خوب و پایداری شیمیایی در دماهای بالا دارند. ویژگی‌های گفته شده برای دی‌بوریدها به ویژه هدایت حرارتی بسیار بالای آن‌ها موجب شده است که استفاده از دی‌بوریدها (به ویژه ZrB₂ و HfB₂) در کاربردهایی که تحت تنش‌های حرارتی هستند، بسیار مناسب باشند [۲]. به دلیل داشتن این خواص، دی‌بورید زیرکونیوم دارای پتانسیل کافی به منظور کاربرد در صنایع هوافضا می‌باشد. اما این سرامیک دارای معایبی نیز هست. از جمله این معایب می‌توان به مشکل بودن فرآیند ساخت به دلیل حضور ناخالصی‌های اکسیدی روی سطح ذرات دی‌بورید، مقاومت به اکسیداسیون ضعیف به دلیل تشکیل لایه متخلخل زیرکونیا و نیز فشار بخار بالای اکسید بور مذاب و همچنین گرانشی پایین اکسید بور، خواص مکانیکی ضعیف و ... اشاره کرد. به منظور رفع مشکلات یاد شده از افزودنی‌هایی مانند: MoSi₂، SiC، B₄C، HfB₂ Si₃N₄ و ... استفاده می‌شود. لازم به ذکر است که از این افزودنی‌ها هم به عنوان کمک سینتر و هم به عنوان فاز ثانویه (تقویت کننده) استفاده می‌کنند. [۳ و ۴]. به عنوان مثال، حضور AlN و SiC علاوه بر بالا رفتن چگالی نسبی باعث افزایش خواص مکانیکی از جمله استحکام و سختی نسبت به ZrB₂ خالص می‌شود [۵]. از طرف دیگر تا به حال تحقیقاتی که در زمینه بررسی نقش AlN در کامپوزیت ZrB₂-SiC انجام شده تنها به روش پرس گرم محدود می‌شود. یکی از محدودیت‌های ذاتی کامپوزیت‌های ZrB₂-SiC، تردی بسیار زیاد آن‌ها است. یکی از راه‌های کاهش تردی این کامپوزیت‌ها، افزودن AlN می‌باشد. ثابت شده است که حضور فازهای ثانویه نانومتری در زمینه سرامیکی باعث افزایش چشمگیر در خواص کامپوزیت می‌شود. البته این در صورتی است که توزیع ذرات نانومتری به‌طور یکنواخت صورت گرفته و تا حد ممکن از آگلومره شدن آن‌ها جلوگیری شود. در چند سال اخیر گزارش‌هایی مبنی بر استفاده همزمان از ذرات تقویت کننده نانومتری و

و شکسته شدن آگلومره‌ها، پودر SiC_{nano} به همراه SiC میکرون در آسیاب سیاره‌ای در محیط ایزوپروپانول با نسبت گلوله به پودر ۱:۲۰ به مدت یک ساعت و با سرعت ۲۰۰ rpm آسیاب گردید. در این مرحله، ایزوپروپانول در واقع نقش پراکنده‌ساز آلی را داشته و به شکسته شدن آگلومره‌ها کمک می‌کند.

در پژوهش‌های قبلی انجام شده میزان بهینه درصد حجمی SiC نانو ۲۰ درصد گزارش شد [۷] بنابراین، در این تحقیق با اضافه کردن مقادیر متفاوتی از SiC میکرون در ترکیب بهینه کامپوزیت به بررسی تاثیر آن در خواص نهایی و رفتار سیتتر نمونه پرداخته می‌شود.

در شکل‌های ۱ و ۲ نتایج حاصل از محاسبه چگالی نسبی و درصد تخلخل نمونه‌های حاوی فاز تقویت‌کننده SiC نانو و میکرون در دمای سیتتر 2150°C آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود بهترین نتیجه در نسبت $\text{SiC}_{\text{nano}}/\text{SiC} = 15/5$ به دست آمده است. به طوری که چگالی نسبی در این حالت (۹۵/۱) حتی از چگالی نسبی نمونه های $\text{ZrB}_2\text{-}10\%\text{vol SiC}_{\text{nano}}$ و $\text{ZrB}_2\text{-}20\%\text{vol SiC}_{\text{nano}}$ (یعنی ۹۳/۸ و ۹۲/۴) نیز بیشتر است. این نشان می‌دهد که حضور همزمان ذرات SiC نانو و میکرون در زمینه ZrB_2 در مقایسه با نمونه‌هایی که فقط دارای ذرات تقویت‌کننده نانومتری هستند، تأثیر بسیار بیشتری بر بهبود خواص کامپوزیت دارد که این تنها با افزودن پنج درصد حجمی SiC میکرون به دست آمد. این مساله با توزیع غیریکنواخت ذرات SiC نانو توجیه می‌شود [۸].



شکل ۱. مقادیر چگالی نسبی بر حسب تغییرات درصد حجمی SiC نانو و میکرون در دمای سیتتر 2150°C درجه سانتی‌گراد.

در نمونه‌های نانو با افزایش درصد حجمی SiC نانو، پدیده آگلومراسیون تشدید شده و در نتیجه درصد تخلخل

درصد تخلخل به روش ارشمیدس (استاندارد ASTM C 373-88) محاسبه گردید. سختی نمونه‌ها مطابق با استاندارد ASTM C 1327 با استفاده از دستگاه سختی‌سنج ویکرز 1327VASTMC با استفاده از دستگاه سختی‌سنج ویکرز $(700\text{Microhardness tester FM-})$ تحت بار یک کیلوگرم و مدت زمان بارگذاری ۱۰ ثانیه، اندازه‌گیری شد. چقرمگی شکست نمونه‌ها نیز طبق استاندارد ASTM C 1327 با استفاده از دستگاه ماکروسختی‌سنج ویکرز محاسبه گردید. به این صورت که با استفاده از دستگاه ماکروسختی‌سنج ویکرز اثری بر روی سطح پولیش شده کامپوزیت ایجاد می‌شود که باید دارای چهار ترک مستقیم در چهار گوشه اثر باشد. براساس رابطه (۱) چقرمگی مورد محاسبه قرار می‌گیرد:

$$K_{IC} = 0.073 \frac{P}{c^{1.5}} \quad \text{رابطه (۱)}$$

که در آن K_{IC} چقرمگی شکست بر حسب $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ ، P نیروی اعمالی بر حسب N و C نصف طول ترک بر حسب میکرون است.

برای مقایسه ریزساختار نمونه‌ها نیز از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مجهز به طیف‌سنج EDS و آنالیز XRD استفاده شد.

جدول ۱. کدگذاری نمونه‌های $\text{ZrB}_2\text{-SiC nano/micron}$

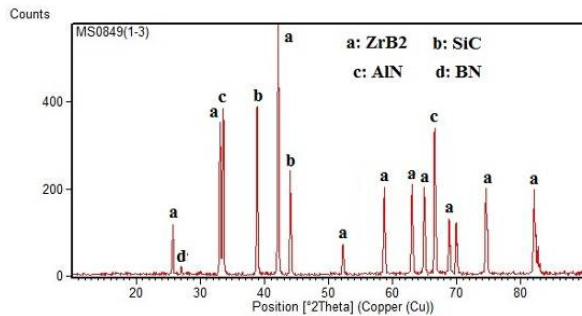
نام نمونه	ZS20/0	ZS15/5	ZS10/10	ZS5/15
درصد حجمی فاز SiC نانو و میکرو	20nano /0micron	15nano /5micron	10nano /10micron	5nano /15micron

جدول ۲. کدگذاری نمونه‌های $\text{ZrB}_2\text{-SiC}_{\text{nano}}/\text{micron-AlN}$

نام نمونه	ZSA6	ZSA5	ZSA4	ZSA3	ZSA2	ZSA1	ZS
درصد حجمی فاز AlN	15	12.5	10	7.5	5	2.5	0

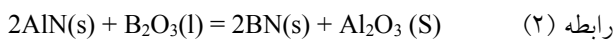
۳- نتایج و بحث

در تحقیقات قبلی ثابت شد [۷] که حضور فازهای نانو به نانومتری در زمینه سرامیکی باعث افزایش چشمگیر در خواص کامپوزیت می‌شود. البته این در صورتی است که توزیع ذرات نانومتری به طور یکنواخت صورت گرفته و تا حد ممکن از آگلومره شدن آن‌ها جلوگیری شود. به همین دلیل در این تحقیق، به منظور دستیابی به توزیع یکنواخت ذرات SiC نانو

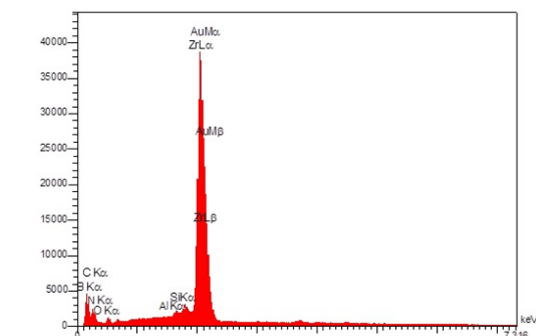
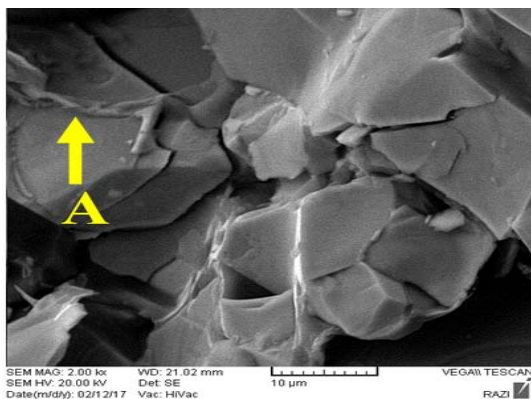


شکل ۴. آنالیز XRD از نمونه کامپوزیتی مربوط به کد ZSA4

همانطور که دیده می‌شود نمونه شامل فازهای ZrB_2 ، SiC ، AlN و مقدار کمی BN است. BN در نتیجه واکنش بین B_2O_3 و AlN طبق رابطه زیر به وجود آمده است [۱۲]:



طبق این واکنش، B_2O_3 که به عنوان ناخالصی بر روی سطح ذرات ZrB_2 وجود دارد توسط AlN احیا شده و فاز BN را به وجود می‌آورد. از آنجایی که این فاز بر روی سطح ذرات ZrB_2 تشکیل می‌شود امکان مخلوط شدن آن با فاز مایع تشکیل شده در مرزدانه (در حین عملیات سیتتر) وجود دارد. این موضوع در تصویر SEM با بزرگنمایی بالا که از کامپوزیت $ZrB_2-SiC-10AlN$ تهیه شده است نیز قابل مشاهده می‌باشد (شکل ۵).

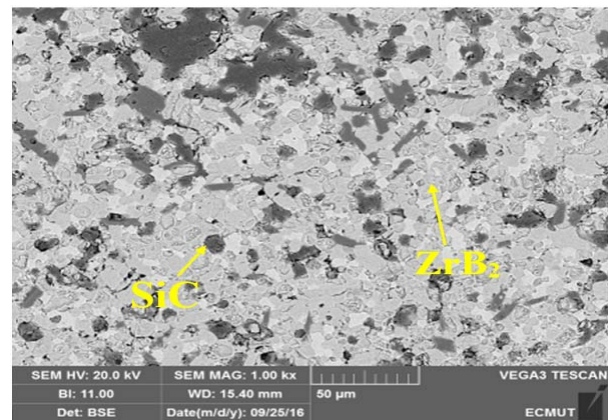


شکل ۵. تصویر SEM از نمونه $ZrB_2-SiC-10AlN$ به همراه آنالیز EDS

ظاهری افزایش می‌یابد. با افزایش درصد حجمی SiC ، آگلومراسیون و نیز توزیع غیریکنواخت نانوذرات در مرزدانه به طور کامل واضح است که وجود ذرات میکرون به دلیل کاهش پدیده آگلومراسیون نانوذرات در این نمونه‌ها باعث بهبود خواص می‌شوند [۹]. کاهش آگلومره شدن ذرات منجر به بهبود رفتار سیتتر بدون فشار و فرآیند چگالش شده و همانطور که در تصویر SEM شکل ۳ دیده می‌شود، درصد تخلخل‌های کامپوزیت به شدت کاهش می‌یابد.



شکل ۲. مقادیر تخلخل ظاهری برحسب تغییرات درصد حجمی SiC نانو و میکرون در دمای سیتتر ۲۱۵۰ درجه سانتی‌گراد.



شکل ۳. تصویر الکترونی نانویه از کامپوزیت $ZrB_2-15\%SiC$ nano

با توجه به اینکه بیشترین درصد چگالی نسبی و کمترین میزان تخلخل در کامپوزیت ZrB_2-SiC در نسبت SiC نانو به میکرون ۱۵ به پنج به دست آمد؛ در مرحله بعدی به این کامپوزیت، درصد‌های مختلفی از فاز تقویت‌کننده AlN اضافه گردید.

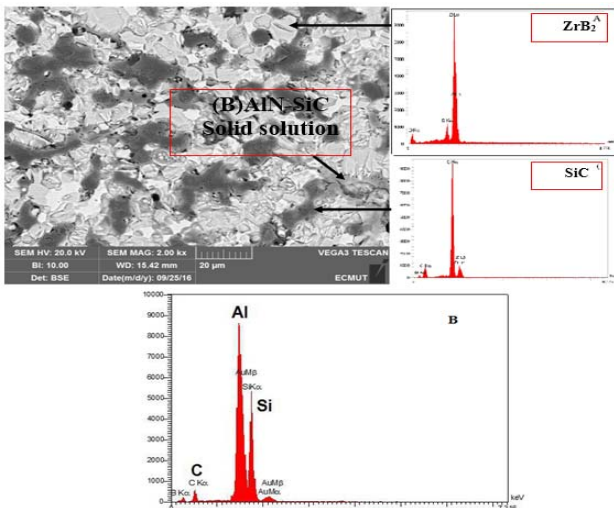
۱-۳ مشخصه‌یابی ریزساختاری نانو کامپوزیت ZrB_2-SiC nano/micron- AlN

الگوی پراش پرتو X کامپوزیت ZrB_2-SiC nano/micron- AlN در شکل ۴ نشان داده شده است.

همانطور که در دیاگرام فازی AIN-SiC مشاهده می شود، در دماهای بالاتر از ۱۶۰۰ درجه دو فاز SiC و AIN، تشکیل محلول جامد می دهند [۱۰]. سینتر فاز AIN در کامپوزیت ZrB₂-SiC با سازوکارهای سینتر فاز جامد قابل توجیه است. وقتی سیستم حرارت می بیند، سعی می کند انرژی سطحی را با کاهش سطح کم کند. نیروی محرکه برای سینتر، کاهش انرژی آزاد کل $\Delta GT = \Delta Gv + \Delta Gb + \Delta Gs$ یعنی ΔGT است. در حین فرآیند سینتر ذرات AIN در بین ذرات ZrB₂ قرار می گیرند و انرژی فعال سازی نفوذ مرزانه ای را کاهش می دهند و از نفوذ سطحی جلوگیری می کنند. به معنای دیگر مانع از رشد دانه می شوند. در واقع ذرات AIN با کاهش انرژی فعال سازی نفوذ مرزانه ای (QGB) و ممانعت از رشد دانه (QG)، طبق معادله زیر، باعث کاهش انرژی فعال سازی موثر برای سینتر می شوند.

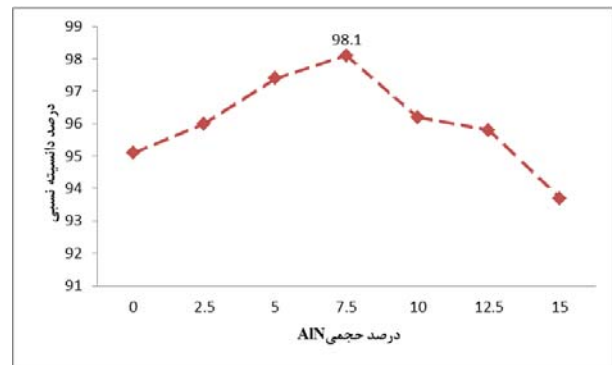
$$Q_{EF} = Q_{GB} - Q_G \quad \text{رابطه (۳)}$$

بنابراین، حضور فاز AIN باعث پیشرفت سینتر کامپوزیت ZrB₂-SiC می شود. تشکیل محلول جامد AIN-SiC را می توان در تصویر SEM نمونه ZSA1 (شکل ۸) مشاهده کرد. با توجه به این شکل نواحی سیاه رنگ نشان دهنده ذرات SiC، نواحی روشن مربوط به فاز زمینه (ZrB₂) و نواحی خاکستری بیانگر وجود محلول جامد SiC+AIN در نمونه می باشد. با مقایسه تصاویر SEM نمونه های ZSA1 و ZSA3 در تصاویر شکل ۸ و ۹ مشخص می شود که با افزایش درصد حجمی AIN تا ۷/۵ درصد، مقدار محلول جامد تشکیل شده در مرزانه ها بیشتر شده است.



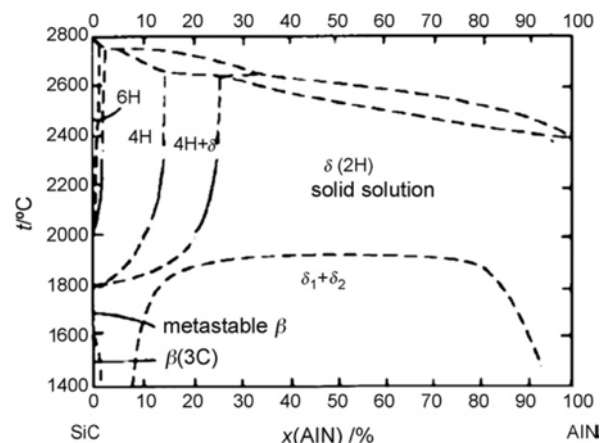
شکل ۸. تصویر الکترونیکی برگشتی از نمونه ZSA1 که نشان دهنده تشکیل محلول جامد در حین فرآیند سینتر می باشد.

آنالیز EDS گرفته شده از نقطه A نشان دهنده تشکیل فاز مایع در مرزانه در حین فرآیند سینتر که حضور هم زمان چندین عنصر مختلف شامل زیرکونیم، سیلیسیم، بور، کربن به همراه مقادیر کمی از نیتروژن و آلومینیم را نشان می دهد. حضور عناصر بور و نیتروژن در آنالیز EDS به دلیل تشکیل فاز BN حاصل از واکنش ۲ است. در شکل ۶ نمودار تغییرات درصد چگالی نسبی نمونه ها بر حسب درصد های مختلف AIN آورده شده است.



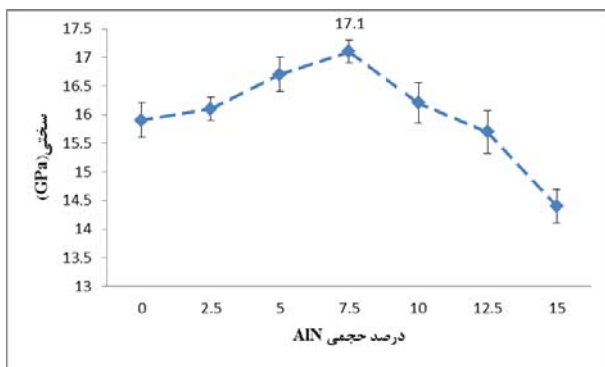
شکل ۶. مقادیر چگالی نسبی بر حسب تغییرات درصد حجمی AIN در دمای سینتر ۲۱۵۰ درجه سانتی گراد.

با توجه به این شکل بیشترین چگالی در ۷/۵ درصد حجمی AIN به دست آمده است. به عبارت دیگر با افزایش درصد حجمی AIN از صفر تا ۷/۵ درصد حجمی، چگالی نسبی افزایش یافته و پس از آن با افزایش درصد حجمی تا ۱۵ درصد، چگالی نسبی نیز کاهش می یابد. با اضافه شدن AIN به کامپوزیت ZrB₂-SiC طبق دیاگرام فازی دوتایی AIN-SiC (شکل ۷) در دمای سینتر، یک محلول جامد SiC+AIN تشکیل می شود که به بهبود فرآیند سینتر و افزایش چگالی نسبی نمونه کمک می کند.



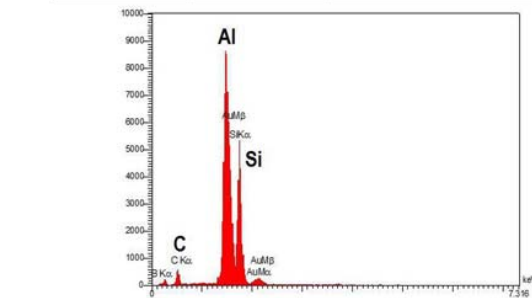
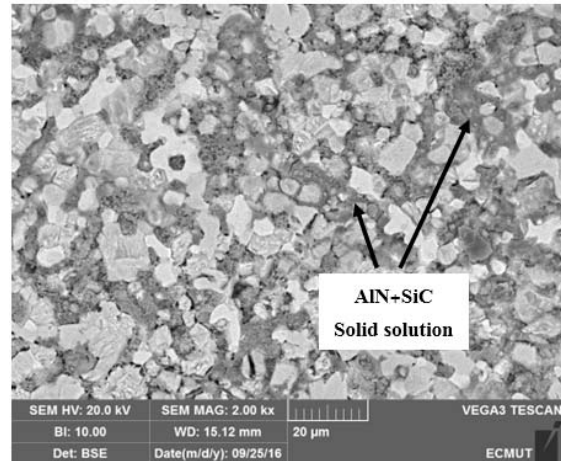
شکل ۷. دیاگرام فازی دوتایی AIN-SiC [۱۰].

حجمی AIN نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می شود، در نمونه حاوی ۷/۵ درصد AIN اثر سختی به طور کامل منظم بوده و هیچ گونه تغییرشکلی در اطراف آن مشاهده نمی شود. این مساله به دلیل چگالی بالای این نمونه در مقایسه با سایر نمونه ها می باشد. در تصویر شکل ۱۱ ساختار فشرده تر نمونه حاوی ۷/۵ درصد حجمی AIN نسبت به سایر نمونه ها به طور کامل مشخص است. از طرف دیگر در نمونه ۲/۵ درصد حجمی به دلیل تخلخل زیاد نمونه، اثر سختی نامنظم است. از سوی دیگر مقدار بیش از حد AIN (بیش از ۷/۵ درصد) اثر معکوس بر سیتترپذیری کامپوزیت ZrB₂-SiC دارد. زیرا مقادیر بالای AIN به دلیل تشکیل بیش از حد فازهای ثانویه موجب گسستگی ساختار و افزایش تخلخل های ظاهری شده که این امر سختی کامپوزیت را کاهش می دهد (شکل ۱۱(c)).



شکل ۱۰. مقادیر سختی برحسب تغییرات درصد حجمی AIN در دمای سیتتر ۲۱۵۰ درجه سانتی گراد.

طبق نتایج حاصل از نمودار تغییرات چقرمگی در شکل ۱۲ می توان نتیجه گرفت که افزودن AIN تا ۷/۵ درصد حجمی موجب افزایش چقرمگی تا ۵/۷ MPa.m^{1/2} می شود، در حالی که در نمونه مشابه بدون حضور AIN بیشترین میزان چقرمگی ۴/۹ MPa.m^{1/2} بوده است. طبق نظر Zhang و همکارانش [۱۱]، یکی از دلایل بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت های ZrB₂-SiC-AIN ریزدانه شدن ساختار به دلیل حضور ذرات AIN می باشد. براین اساس از آنجایی که تصویر SEM نمونه ZrB₂-SiC-7.5%AIN (شکل ۱۳) نشان دهنده ساختار ریزدانه می باشد، بنابراین می توان سختی بالای آن را نسبت به سایر نمونه ها توجیه کرد. Han و همکارانش [۱۲]، نیز گزارش کرده اند که یکی از دلایل بهبود خواص مکانیکی با افزایش درصد حجمی AIN، افزایش چگالی و کاهش اندازه



شکل ۹. تصویر SEM از کامپوزیت ZrB₂-SiC حاوی ۷/۵ درصد حجمی AIN.

۲-۳ رفتار مکانیکی نانوکامپوزیت ZrB₂-SiCnano/micron-AIN

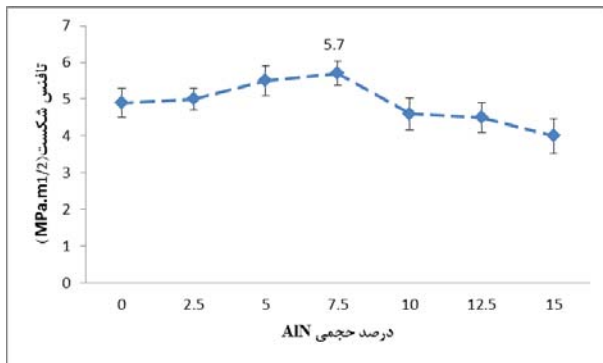
در جدول ۳ خواص مکانیکی نانوکامپوزیت ZrB₂-SiCnano/micron-AIN ارائه شده است. نمودار تغییرات سختی برحسب درصد حجمی AIN (شکل ۱۰) نشان می دهد که افزودن AIN تا ۷/۵ درصد حجمی موجب افزایش سختی تا ۱۷/۱ GPa می شود.

جدول ۲. کد گذاری نمونه های ZrB₂-SiCnano/micron-AIN

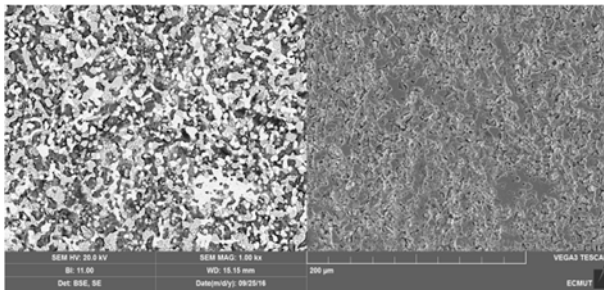
درصد حجمی AIN	کد نمونه	دمای ۲۱۵۰	
		سختی	چقرمگی شکست
۰	ZS	۱۵،۹	۴،۹
۲،۵	ZSA1	۱۶،۱	۵
۵	ZSA2	۱۶،۷	۵،۵
۷،۵	ZSA3	۱۷،۱	۵،۷
۱۰	ZSA4	۱۶،۲	۴،۶
۱۲،۵	ZSA5	۱۵،۷	۴،۵
۱۵	ZSA6	۱۴،۴	۴

در شکل ۱۱ تصویر اثر سختی سنج ویکرز بر روی کامپوزیت های ZrB₂-SiC حاوی ۲/۵، ۷/۵ و ۱۲/۵ درصد

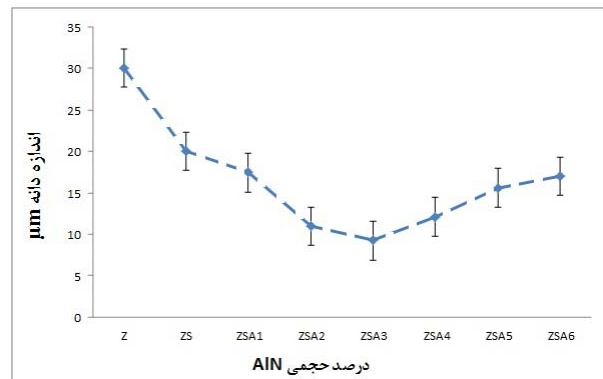
چقرمگی شکست افزایش یافته و در ۷/۵ درصد به مقدار بیشینه خود یعنی $5.7 \text{ MPa.m}^{1/2}$ می‌رسد و سپس با افزایش درصد AlN دوباره کاهش می‌یابد.



شکل ۱۲. مقادیر چقرمگی شکست برحسب تغییرات درصد حجمی AlN در دمای سینتر ۲۱۵۰ درجه سانتی‌گراد.



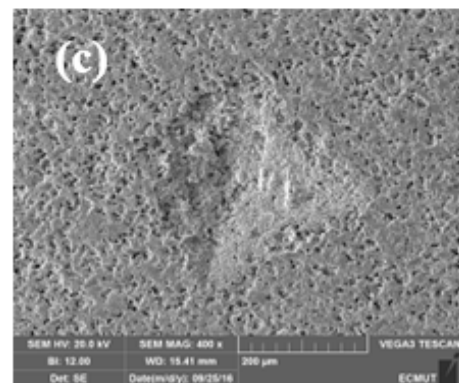
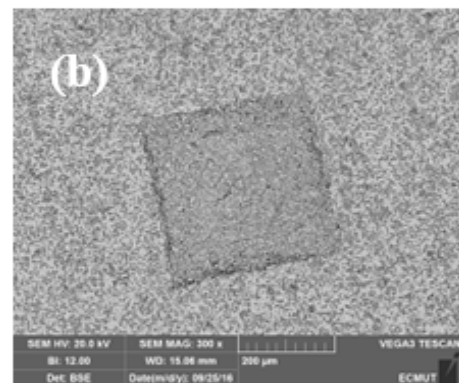
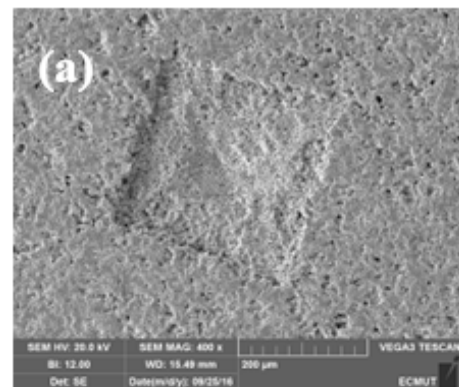
شکل ۱۳. ریزساختار کامپوزیت ZrB₂-SiC حاوی ۷.۵ درصد حجمی AlN.



شکل ۱۴. تغییرات اندازه دانه برحسب درصد حجمی AlN.

یکی از محدودیت‌های ذاتی کامپوزیت‌های ZrB₂-SiC، تردی نسبی زیاد آن‌ها است. یکی از راههای کاهش تردی این کامپوزیت‌ها، افزودن AlN می‌باشد. افزودن ذرات AlN به کامپوزیت ZrB₂-SiC باعث افزایش قابلیت تغییرشکل پلاستیک آن می‌شود. دلیل این مساله به افزایش سینتر پذیری پودر ZrB₂ به دلیل حضور ذرات AlN و در نتیجه کاهش اندازه دانه‌های زمینه (ZrB₂) نسبت داده می‌شود. لازم به ذکر

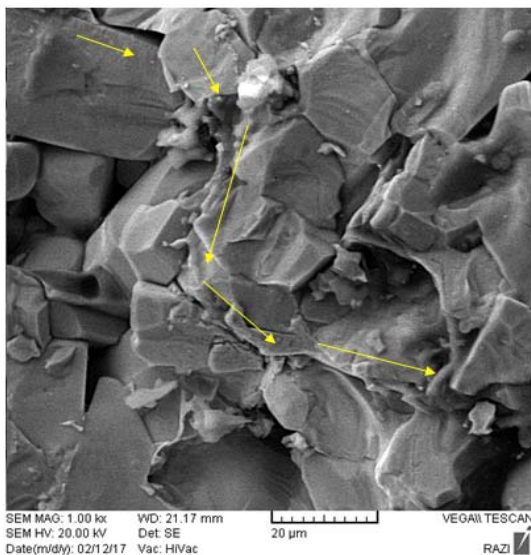
دانه‌های زمینه می‌باشد. در شکل ۱۴ اثر افزودن AlN بر اندازه دانه کامپوزیت‌های ZrB₂-SiC سینتر شده در دمای ۲۱۵۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده می‌گردد. در این شکل دیده می‌شود که در نمونه ZrB₂ خالص (بدون افزودنی‌های SiC و AlN) افزودن AlN منجر به کاهش قابل‌ملاحظه‌ای در اندازه دانه‌ها شده است. وقتی کسر حجمی AlN افزایش می‌یابد متوسط اندازه دانه‌های زمینه کاهش یافته است که این نشان می‌دهد که ذرات AlN نقش جلوگیری‌کننده از رشد دانه را دارند.



شکل ۱۵. اثر سختی‌سنج ویکرز در کامپوزیت ZrB₂-SiC حاوی: (a) ۲.۵، (b) ۷.۵ و (c) ۱۲.۵ درصد حجمی AlN.

همانطور که در شکل ۱۲ دیده می‌شود، تغییرات چقرمگی شکست برحسب درصد حجمی AlN نیز شبیه به تغییرات سختی است. یعنی با افزایش درصد حجمی AlN

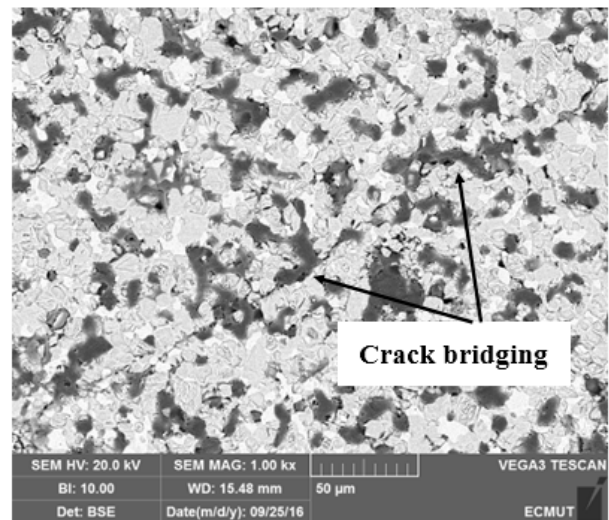
دلیل این تغییرات به سه عامل کلی بستگی دارد. نخستین عامل اندازه دانه است. هر چقدر اندازه دانه کوچکتر باشد استحکام خمشی نمونه بالاتر خواهد بود [۱۴]. همانطور که در شکل ۱۴ دیده می‌شود، با افزایش کسر حجمی AlN تا ۷/۵ درصد متوسط اندازه دانه‌های زمینه کمتر شده است و این نشان می‌دهد که ذرات AlN مانع رشد دانه شده‌اند. عامل دوم میزان چگالی یا تخلخل نمونه است. هر چقدر میزان چگالی بالاتر باشد استحکام خمشی نمونه نیز بیشتر خواهد بود. با توجه به شکل ۶ چگالی ترکیب ZSA3 با ۷/۵ درصد AlN دارای بیشترین چگالی (۹۸/۱٪) و در نتیجه بالاترین استحکام (۱۸۷/۶MPa) است و نمونه با کد ZSA6 با ۱۵ درصد AlN دارای کمترین چگالی (۹۳٪) و استحکام خمشی (۱۰۱MPa) است. عامل سوم میزان مقدار فاز AlN در ترکیب است که به دو صورت بر استحکام اثر دارد. با افزایش مقدار AlN در ترکیب میزان درشت شدن دانه‌ها کمتر خواهد بود. چرا که در فصل دوم نیز اشاره شد که فاز AlN با قرارگیری بر روی مرز دانه‌ها و جلوگیری از حرکت آنها مانع رشد دانه‌های کامپوزیت شده و در نتیجه با افزایش مقدار AlN اندازه دانه کوچکتر و استحکام افزایش می‌یابد، کاهش اندازه دانه‌ها باعث می‌شود تا در حین اعمال بار در آزمون خمش، ترک در مسیر حرکت خود به طور مداوم تغییر مسیر دهد (شکل ۱۷).



شکل ۱۷. تغییر مسیر مداوم ترک در نمونه ZSA3 در حین اعمال بار در آزمون خمش.

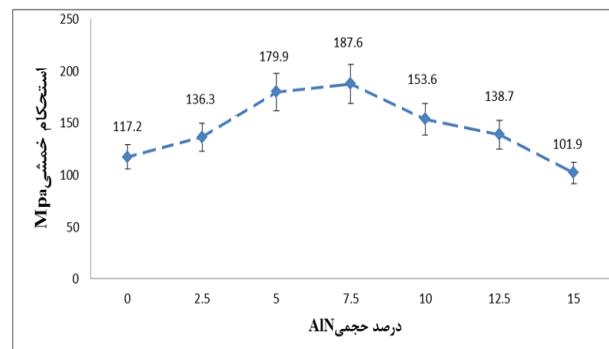
در چنین شرایطی در تصویر ماکروسکوپی سطح شکست نمونه ناهموازی‌های زیادی مشاهده می‌شود که به

است که سازوکار تغییر شکل کامپوزیت ZrB₂-SiC-AlN شامل لغزش مرز دانه‌ها و تشکیل فاز شیشه‌ای در مناطق بین دانه‌ای می‌باشد [۱۳]. از طرف دیگر کاهش اندازه ذرات ZrB₂ (ناشی از افزایش درصد حجمی ذرات AlN) باعث بهبود چقرمگی کامپوزیت ZrB₂-SiC-AlN می‌شود. چراکه با کاهش اندازه ذرات، چقرمگی شکست از طریق سازوکار پل زنی ترک بهبود می‌یابد (شکل ۱۵). در واقع این مکانیزم (پل زنی ترک) باعث کاهش انرژی ترک در حین اعمال تنش‌های مکانیکی شده و به این ترتیب چقرمگی شکست کامپوزیت را افزایش می‌دهد.



شکل ۱۵. افزایش چقرمگی کامپوزیت ZrB₂-SiC-AlN از طریق پل زنی ترک.

در شکل ۱۶ مقادیر استحکام خمشی نمونه‌های سیتتر شده در دمای ۲۱۵۰ درجه سانتی‌گراد آورده شده است که نشان‌دهنده افزایش مقدار استحکام با افزایش مقدار AlN تا ۷/۵ درصد حجمی است. پس از آن با افزایش درصد حجمی AlN، استحکام کم می‌شود.



شکل ۱۶. مقادیر استحکام خمشی برحسب تغییرات درصد حجمی AlN در دمای سیتتر ۲۱۵۰ درجه سانتی‌گراد.

با شکستن دانه‌ها از درون آنها نیز عبور می‌کند (شکست درون‌دانه‌ای) (شکل ۱۹). تحت این شرایط سطح شکست در حالت ماکروسکوپی به‌طور نسبی صاف و مسطح و بدون ناهمواری مشاهده می‌شود چراکه ترک به‌طور تقریبی در یک مسیر مستقیم پیشروی کرده است (شکل ۲۰).

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق از افزودنی‌های SiC نانو و میکرون به طور همزمان و AIN در ساخت کامپوزیت برپایه ZrB₂ استفاده شد، بدین ترتیب که ابتدا مرحله آسیاب پودرهای اولیه صورت پذیرفت و پس از مخلوط کردن پودرها با درصدهای حجمی مشخص، مرحله شکل‌دهی انجام شد. نمونه‌های پرس شده در دمای ۲۱۵۰ درجه سانتی‌گراد سیتتر شدند. در نمونه‌های حاوی ذرات SiC نانو و میکرون مشاهده شد که با افزودن پنج درصد حجمی SiC میکرون و حضور ۱۵ درصد حجمی SiC نانو، چگالی نسبی کامپوزیت تا ۹۵/۱ درصد افزایش می‌یابد، ولی با افزایش بیشتر میزان ذرات SiC میکرون خواص رو به کاهش می‌رود. در مرحله بعد مقادیر مختلفی از AIN به ترکیب بهینه شامل پنج درصد حجمی میکرون و ۱۵ درصد حجمی نانو، اضافه شد. نتایج حاصل از آزمون‌های فیزیکی و مکانیکی نشان داد که افزودن AIN موجب بهبود خواص کامپوزیت ZrB₂-SiC nano/micron شده، به‌طوری‌که بهترین نتایج در ۷/۵ درصد حجمی AIN به‌دست آمد. در این ترکیب بهینه چگالی به ۹۸ درصد رسید و در بررسی خواص مکانیکی، سختی و چقرمگی نیز افزایش یافت و به ترتیب به بیشینه مقدار ۱۷/۱ GPa و ۵/۷ MPa.m^{1/2} رسید.

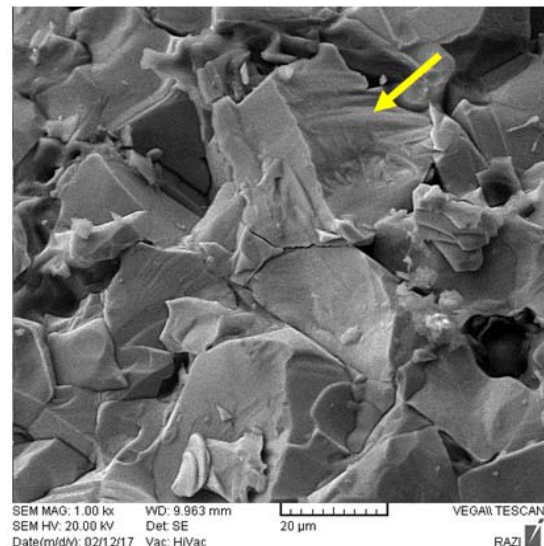
مراجع

- Justin J.F. and Jankowiak, A., Ultra High Temperature Ceramics: Densification, Properties and Thermal Stability, *Onera journal*, 3 (2011) 1-11.
- Guo S.Q., Densification of ZrB₂-Based Composites and Their Mechanical and Physical Properties: A Review, *Journal of European Ceramic Society*, 29 (2009) 995-1011.
- Han, J., Hu, P., Zhang, X., Meng, S. and Han, W., Oxidation-resistant ZrB₂-SiC composites at 2200°C, *Composites Science and technology*, 68(3) (2008) 799-806.
- زینب نصیری، "بررسی تأثیر الیاف کربن بر خواص نانوکامپوزیت ZrB₂-SiC به روش زینتر بدون فشار" پایان نامه کارشناسی ارشد، مجتمع مواد و فناوریهای ساخت دانشگاه صنعتی مالک اشتر، ۱۳۹۱.
- Asl, M.S. and M.G., Kakroudi, *Fractographical*

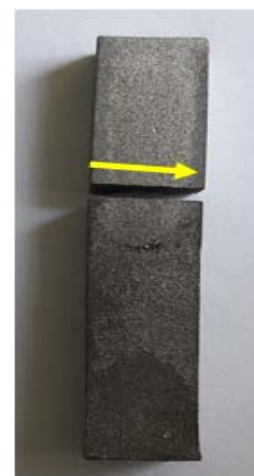
دلیل تغییر مسیر ترک به طور متوالی در حین شکست (اعمال بار)، به‌وجود آمده‌اند [۱۴] و در شکل ۱۸ نمایش داده شده است.



شکل ۱۸. نمونه ZSA3 پس از آزمون خمش.



شکل ۱۹. تصویر سطح شکست نمونه ZSA5 (شکست درون‌دانه‌ای).



شکل ۲۰. نمونه ZSA5 پس از آزمون خمش.

در مقابل، نمونه‌های درشت دانه که چگالی مرزدانه‌ها در آن‌ها کمتر است ترک تغییر مسیر چندانی نداشته و حتی گاهی

- assessment of densification mechanisms in hot pressed ZrB₂-SiC composites, *Ceramics International*, 40(9) (2014) 15273-15281.
6. Li, H.-J., Zhang, Y.-L., Fu, Q.-G., Li, K.-Z., Wei, J. and Hou, D.-S., Oxidation behavior of SiC nanoparticle-SiC oxidation protective coating for carbon/carbon composites at 1773 K, *Carbon*, 45 (2007) 2692-2716.
 7. Nasiri, Z., Mashhadi, M. and Abdollahi, A., Effect of short carbon fiber addition on pressureless densification and mechanical properties of ZrB₂-SiC-Csf nanocomposite, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 51 (2015) 216-223.
 8. Johnson, S., Gasch, M. and Stackpoole, M., Assessment of the state of the art of ultra high temperature ceramics, (2009).
 9. Nasiri, Z. and Mashhadi, M., Effect of sintering temperature and SiC particles size on the microstructure and mechanical properties of ZrB₂-SiC composites, *1st International Symposium on Nano Technology*, Isfahan, Iran, (2016).
 10. Ankratz, L., Stuve, J. and Gokcen, N., Thermodynamic data for mineral technology, (1984).
 11. Zhang, H., Yan, Y., Huang, Z., Liu, X. and Jiang, D., Pressureless sintering of ZrB₂-SiC ceramics: the effect of B₄C content, *Scripta Materialia*, 60(7) (2009) 559-562.
 12. Han, W., Li, H., Zhang, X. and Han, J., Effect of AlN as sintering aid on hot-pressed ZrB₂-SiC ceramic composite, *Journal of Alloys and Compounds*, 471(1) (2009) 488-491.
 13. Liang, J., Wang, Y., Fang, G. and Han, J., Research on thermal shock resistance of ZrB₂-SiC-AlN ceramics using an indentation-quench method, *Journal of Alloys and Compounds*, 493(1) (2010) 695-698.
 14. Abdollahi, A. and Mashhadi, M., Effect of B₄C, MoSi₂, nano SiC and micro-sized SiC on pressureless sintering behavior, room-temperature mechanical properties and fracture behavior of Zr (Hf) B₂-based composites, *Ceramics International*, 40(7) (2014) 10767-10776.