

## تأثیر متغیرهای فرآیند بر چگالش نانوسرامیک دی بورید زیر کونیم ساخته شده به روش پرس گرم تحت خلاء

ایمان فرح‌بخش<sup>۱\*</sup> و مهدی شاهی اصل<sup>۲</sup>

- ۱- گروه مهندسی مکانیک، واحد قوچان، دانشگاه آزاد اسلامی، قوچان، ایران  
۲- گروه مهندسی مکانیک، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۴/۱۰/۱۴، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۴/۱۱/۰۲، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۴/۱۱/۱۶

### چکیده

این مقاله به فرآوری، چگالش و بررسی ریزساختاری نانوسرامیک فوق دما بالای دی بورید زیر کونیم (بدون بکارگیری افزودنی‌ها و فازهای تقویت کننده) ساخته شده به روش پرس گرم پرداخته است. با طراحی آزمایش‌ها به روش تاگوجی، متغیرهای فرآیند پرس گرم (دما، زمان و فشار) مورد تحلیل آماری قرار گرفت و شرایط چگالش بهینه‌سازی شد. در این راستا، سه متغیر یاد شده در سه سطح مورد بررسی قرار گرفت اما بر خلاف پژوهش‌های پیشین، از دماها و فشارهای به نسبت پایین‌تری استفاده گردید. بر پایه بررسی‌های انجام گرفته، دمای  $1850^{\circ}\text{C}$ ، زمان ۹۰ دقیقه و فشار ۱۶ MPa به عنوان شرایط بهینه برای فرآیند پرس گرم شناسایی شد که در این حالت، چگالی نسبی نانوسرامیک دی بورید زیر کونیم به بیش از ۹۲٪ رسید. بنا بر تحلیل‌های آماری، دمای فرآیند پرس گرم به عنوان موثرترین و فشار بیرونی اعمال شده به عنوان کم اثرترین متغیر بر چگالش دی بورید زیر کونیم شناخته شدند.

**واژه‌های کلیدی:** سرامیک دما بالا، دی بورید زیر کونیم، پرس گرم، چگال کردن، نانوپودر، روش تاگوجی.

### ۱- مقدمه

$1800^{\circ}\text{C}$  هستند) کاربرد دارند و به عنوان پشتیبان سطحی لایه زیرین خود در برابر خوردگی، اکسایش، سایش و فرسایش در دماهای بالا رفتار می‌کنند. گذشته از این، دی بوریدهای فلزهای واسطه برای کاربردهای سازه‌ای گوناگون مانند اجزای کوره‌ها، اجزای ویژه پیشران‌ها، الکترودهای دما بالا، آسترهای نسوز، بونه‌های دیرگداز، سامانه‌های الکترونیکی و ابزارهای برش کاری نیز انتخاب شده‌اند. این

بوریدها، کاربیدها و نیتريد‌های فلزاتی که دمای ذوب بالای  $3000^{\circ}\text{C}$  دارند، با نام سرامیک‌های فوق دما بالا شناخته می‌شوند و دی بورید زیر کونیم ( $ZrB_2$ ) عضوی از این خانواده است. این مواد در مهندسی موشک‌ها و پرتابه‌ها (که نیازمند سلامت و یک پارچگی ساختاری در دماهای بالای

\* عهده‌دار مکاتبات: ایمان فرح‌بخش

نشانی: قوچان، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد قوچان، گروه مهندسی مکانیک

تلفن: ۰۵۱-۴۷۰۱۳۳۴۸، دورنگار: ۰۵۱-۴۷۰۱۱۰۱۰، پست الکترونیکی: ifarahbakhsh@gmail.com

مواد در محیطهای گوناگون از انرژی هسته‌ای تا صنعت تولید آلومینیم به کار برده می‌شوند [۴-۱].

دمای ذوب دی بورید زیر کونیم  $3245^{\circ}\text{C}$  است. این ماده یک سرامیک دیرگداز با پیوند اشتراکی قوی است و ساختار بلوری هگزاگونال دارد. جرم مولی آن  $112/85\text{ g}$  و ظاهرش پودری به رنگ خاکستری-سیاه است که در آب حل نمی‌شود. دی بورید زیر کونیم چگالی به نسبت پایین ( $6/1\text{ g/cm}^3$ ) و استحکام دما بالای خوبی دارد. مقاومت به اکسایش (دمای زیر  $1000^{\circ}\text{C}$ ) و مقاومت به خوردگی خوب از دیگر ویژگی‌های این سرامیک است. دی بورید زیر کونیم رسانش گرمایی و الکتریکی بالایی دارد، مقاومت به شوک گرمایی آن بسیار خوب است و در برابر مذاب فلزها، رفتار خنثی دارد. با این وجود، دی بورید زیر کونیم با دو تنگنای اصلی روبرو است: این ماده از یک سو به خاطر پیوند اشتراکی و نفوذپذیری پایین خود، زینترپذیری خوبی ندارد و چگال شدن پودر آن، نیازمند دما و فشار بیرونی بسیار بالایی است. از سوی دیگر، مقاومت به اکسایش دما بالای دی بورید زیر کونیم (در دماهای بالای  $1000^{\circ}\text{C}$ ) و ویژگی‌های مکانیکی آن (همچون چقرمگی در دمای محیط) چندان جالب نیست. از این رو، پژوهش‌های گسترده‌ای در راستای بهبود این ویژگی‌ها به کوشش‌های بسیاری در راستای چگال کردن پودر دی بورید زیر کونیم به انجام رسیده و برای افزایش هر چه بیشتر چگالی، از افزودنی‌های فلزی و کمک زینترهای گوناگون (ساز و کار تف جوشی در فاز مایع) استفاده شده است. از مهمترین روش‌های چگال کردن دی بورید زیر کونیم می‌توان به فرآیندهای پرس گرم، تف جوشی غیر فشاری، پرس گرم واکنشی، تف جوشی پلاسمای جرقه‌ای و تف جوشی لیزری اشاره نمود [۵،۶]. همان گونه که پیش‌تر اشاره شد، به دلیل پیوند اشتراکی قوی و نرخ نفوذ در خود و نفوذ مرزدانه‌ای پایین دی بورید زیر کونیم، برای فشرده‌سازی کامل آن به دمای بالا و اعمال فشار بیرونی نیاز است. افزایش چگالی به روش پرس گرم (بدون استفاده از افزودنی‌ها)، تنها در

دماهای بالای  $2000^{\circ}\text{C}$  و فشار  $20-30\text{ MPa}$  یا در دماهای پایین‌تر (حدود  $1800^{\circ}\text{C}$ ) و فشارهای بسیار بالا ( $1500-800\text{ MPa}$ ) ممکن است. برای کمینه شدن رشد دانه‌ها در فرآیند پرس گرم، باید از دمای پایین‌تر و پودر اولیه ریزتر بهره گرفت [۶-۳]. به کار بردن کمک زینترها در کنار کاهش اندازه پودر اولیه، به چگال شدن دی بورید زیر کونیم در روش تف جوشی غیر فشاری کمک می‌کند. البته فرآیندهای سنتز و چگال کردن را می‌توان تک مرحله‌ای نیز انجام داد و بدین منظور، از واکنش‌های عنصری و همچنین از روش‌های احیا در چارچوب فرآیند پرس گرم واکنشی بهره جست. از واکنش دادن زیر کونیم و بور آسیا شده، دی بورید زیر کونیم بسیار ریزدانه (نزدیک به  $10\text{ nm}$ ) به دست می‌آید که موجب افزایش نیرو محرکه تف جوشی می‌شود. برای دستیابی به چگالی نسبی  $99\%$ ، به دمای  $2100^{\circ}\text{C}$  نیاز است که درشت شدن دانه‌ها را در پی دارد [۷-۱].

در کامپوزیت‌های دی بورید زیر کونیم تقویت شده با ذرات کاربید سیلیسیم، ساز و کارهای متفاوتی برای چگال شدن در دماهای گوناگون، تشخیص داده شده است. این افزودنی از راه فعال سازی ساز و کارهای خردایش مکانیکی و بازآرایی دانه‌ها، تغییر شکل مومسان ذرات و فرآیندهای نفوذی، دستیابی به چگالی بالا را فراهم می‌سازد [۵،۸]. با استفاده از نانوذرات کاربید سیلیسیم، نیرو محرکه تف جوشی افزایش چشمگیری می‌یابد [۹،۶]. افزودن نانوزیر کونیا به کامپوزیت‌های دی بورید زیر کونیم-کاربید سیلیسیم نیز موجب افزایش چگالی کامپوزیت می‌شود که دلیل آن را به واکنش میان ذرات زیر کونیا با کاربید سیلیسیم و تشکیل فاز چگال کاربید زیر کونیم نسبت داده‌اند [۱۰]. افزودنی‌های کربنی از قبیل گرافیت [۱۱،۱۲]، گرافن [۱۳،۱۴] و فیبر کربنی [۱۵] به واسطه انجام واکنش شیمیایی با اکسیدهای سطحی روی پودرهای اولیه دی بورید زیر کونیم و زدودن آنها (که مانعی مهم در دستیابی به چگالی کامل به شمار می‌روند)، موجب نزدیک شدن به چگالی نظری شده‌اند ولی

به آزمودن ۲۷ نمونه در شرایط گوناگون نیاز است ولی با بهره‌گیری از روش تاگوچی (آرایه اورتوگونال L9) می‌توان شمار آزمایش‌ها را به ۹ عدد کاهش داد. از این‌رو، با ساخت نمونه‌های کمتری می‌توان متغیرهای اثرگذار را بررسی کرد و شرایط بهینه را به دست آورد. در جدول ۱، این متغیرها و سطح‌های مورد بررسی آورده شده و بر این اساس، آزمایش‌های تعریف شده بر پایه روش تاگوچی در جدول ۲ فهرست شده است.

جدول ۱: متغیرها و سطح‌های آزمایش بر پایه آرایه اورتوگونال L9.

متغیرهای آزمایش	سطح ۱	سطح ۲	سطح ۳
دمای پایانی پرس (°C)	۱۷۰۰	۱۷۷۵	۱۸۵۰
زمان پرس در دمای بیشینه (min)	۳۰	۶۰	۹۰
فشار اعمال شده (MPa)	۸	۱۲	۱۶

## ۲-۲- مواد اولیه

از پودر تجاری دی‌بورید زیرکونیم (محصول شرکت لونگ‌هایتک چین) با میانگین اندازه ذرات  $2 \mu\text{m}$  و خلوص ۹۹/۹٪ به عنوان ماده اولیه استفاده گردید. میانگین اندازه ذرات پودر با انجام فرآیند آسیاکاری در واسط اتانول و گلوله‌های زیرکونیایی به حدود  $500 \text{ nm}$  رسانده شد. برای هر آزمایش، پنج نمونه استوانه‌ای شکل به قطر  $25 \text{ mm}$  و ارتفاع تقریبی  $5 \text{ mm}$  آماده‌سازی شد. سپس این نمونه‌ها درون یک قالب گرافیتی (شکل ۱) جاسازی شدند و سطح تماس گرافیت با پودر خام، با استفاده از فویل گرافیتی و افشانه نیتريد بور جدا شد. فرآیند تف‌جوشی در یک کوره پرس گرم تحت خلاء (ساخت شرکت گسترش دانش و فناوری شنیانگ ویتای چین) مجهز به سامانه گرمایشی مقاوم‌تری گرافیتی به انجام رسید.

در آغاز چرخه گرمایش، نمونه‌ها با نرخ  $17$  درجه بر دقیقه تا دمای  $1000^\circ\text{C}$  گرم‌دریافت کردند و به مدت زمان  $20$  دقیقه در این دما نگهداری شدند تا گازهای احتمالی فرصت خروج از میانه پودرها را داشته باشند.

افزودنی نانولوله کربنی [۱۶] کمک‌چندانی به بهبود چگالش این کامپوزیت‌ها نکرده است. در کامپوزیت‌های دی‌بورید زیرکونیم-کاربید بور، تشکیل یک فاز گذرای زیرکونیایی در پیشرفت فرآیند تف‌جوشی موثر شناخته شده است [۱۷].

همان‌گونه که اشاره شد، اغلب پژوهش‌های انجام گرفته در سال‌های اخیر روی دی‌بورید زیرکونیم، به ساخت کامپوزیت‌های پایه این سرامیک تمرکز دارند. با وجودی که نمی‌توان از تاثیر مثبت افزودن فازهای تقویت‌کننده بر ویژگی‌های فیزیکی و مکانیکی کامپوزیت‌های پایه دی‌بورید زیرکونیم چشم‌پوشی کرد ولی رویکرد این پژوهش، دستیابی به بیشینه چگالی ممکن برای دی‌بورید زیرکونیم، بدون استفاده از افزودنی‌ها و تنها با بهینه‌سازی متغیرهای حاکم بر فرآیند پرس گرم (دما، زمان و فشار) است. برای تعیین شرایط بهینه و ترتیب اثرگذاری متغیرهای فرآیند پرس گرم بر چگالی نمونه‌های دی‌بورید زیرکونیم به دست آمده، برای نخستین بار از روش تاگوچی با هدف کاستن از شمار آزمایش‌های مورد نیاز استفاده شد. مهمترین ویژگی این روش، اقتصادی بودن آن در ارزیابی فرآیندهای پیچیده است که کمینه شمار آزمایش‌ها برای بررسی همه سطح‌های متغیرهای فرآیندی استفاده می‌شود و همچنین جداسازی اثرهای ناشی از تغییر هم‌زمان متغیرها به همراه بهینه‌سازی شرایط فرآیند شدنی است.

## ۲- فعالیت‌های تجربی

### ۲-۱- طراحی آزمایش

با توجه به طراحی آزمایش‌های این پژوهش بر پایه روش تاگوچی، سه مورد از متغیرهای مهم فرآیند پرس گرم (دما، زمان و فشار) برای بررسی برگزیده شدند. برای هر یک از ۳ متغیر یاد شده، ۳ سطح در نظر گرفته شد و برای بهینه‌سازی این سه متغیر موثر بر چگالی نسبی دی‌بورید زیرکونیم، آرایه اورتوگونال L9 به کار رفت. در حالت کلی، برای بررسی اثر ۳ متغیر و میزان تاثیر هر یک از آنها در ۳ سطح،

جدول ۲: شیوه نام‌گذاری نمونه‌ها و شرایط فرآیند پرس گرم در آزمایش‌های طراحی شده به روش تاگوچی.

شماره آزمایش	کد آزمایش	متغیرها		
		دما (°C)	زمان (min)	فشار (MPa)
۱	۱۷۰۰-۳۰-۰۸	۱۷۰۰	۳۰	۸
۲	۱۷۰۰-۶۰-۱۲	۱۷۰۰	۶۰	۱۲
۳	۱۷۰۰-۹۰-۱۶	۱۷۰۰	۹۰	۱۶
۴	۱۷۷۵-۳۰-۱۲	۱۷۷۵	۳۰	۱۲
۵	۱۷۷۵-۶۰-۱۶	۱۷۷۵	۶۰	۱۶
۶	۱۷۷۵-۹۰-۰۸	۱۷۷۵	۹۰	۸
۷	۱۸۵۰-۳۰-۱۶	۱۸۵۰	۳۰	۱۶
۸	۱۸۵۰-۶۰-۰۸	۱۸۵۰	۶۰	۸
۹	۱۸۵۰-۹۰-۱۲	۱۸۵۰	۹۰	۱۲

مدت زمان وارد آمدن فشار بر نمونه‌ها در دمای بیشینه، بسته به طرح آزمایش ۳۰، ۶۰ یا ۹۰ دقیقه بود. سرانجام با پایان یافتن فرآیند، سامانه گرمایشی خاموش و کوره پرس گرم به طور طبیعی تا دمای اتاق خنک گردید. چرخه گرمایش و سرمایش به کار رفته در فرآیند پرس گرم برای هر یک از آزمایش‌های طراحی شده به روش تاگوچی در شکل ۲ نشان داده شده است.

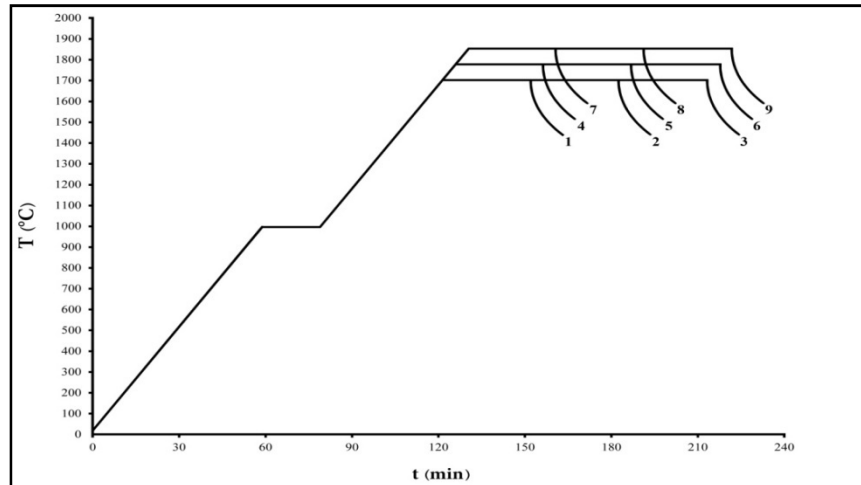
### ۲-۳- روش‌های شناسایی

شناسایی فازی پودر خام دی بورید زیر کونیم به روش XRD (Siemens D5000,  $\lambda=1.54 \text{ \AA}$ , 40 kV, 30 mA) به انجام رسید. 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 نسبی نمونه‌ها نیز با توجه به چگالی نظری دی بورید زیر کونیم ( $6/1 \text{ g/cm}^3$ ) برآورد گردید. بررسی‌های ریزساختاری به کمک میکروسکوپ‌های SEM و TEM و آنالیز شیمیایی EDS انجام گرفت. آماده‌سازی سطحی نمونه‌ها برای بررسی‌های ریزساختاری، با پرداخت کاری مکانیکی چهار مرحله‌ای به کمک خمیر الماسه تا کیفیت  $0.25 \mu\text{m}$  به انجام

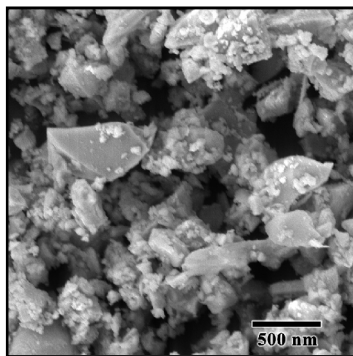


شکل ۱: طرح‌واره قالب گرافیتی برای پرس گرم نمونه‌ها.

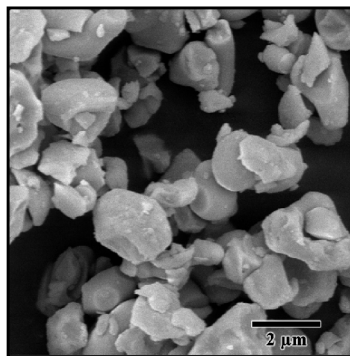
سپس نمونه‌ها دوباره با همان نرخ گرمایش تا دمای پایانی (بر پایه طرح آزمایش تا دماهای ۱۷۰۰، ۱۷۷۵ یا ۱۸۵۰ °C) گرم شدند. دمای قالب گرافیتی از ۱۰۰۰ °C تا دمای پایانی فرآیند، با یک حسگر دمایی فروسرخ کنترل گردید. در هر یک از آزمایش‌ها، فشار مورد نظر برای پرس (۸، ۱۲ یا ۱۶ MPa بر پایه طرح آزمایش) به محض آغاز چرخه گرمایشی هم دمای پایانی، روی نمونه‌ها اعمال شد.



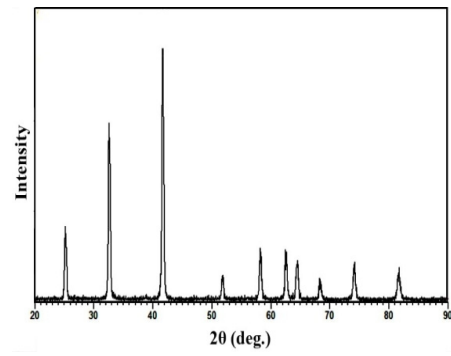
شکل ۲: چرخه گرمایش و سرمایش فرآیند پرس گرم برای آزمایش‌های طراحی شده به روش تاگوچی (شماره هر یک از آزمایش‌ها بر اساس جدول ۲ در نمودار نوشته شده است).



(ج)



(ب)



(الف)

شکل ۳: الف) الگوی XRD، ب) تصویر SEM از پودر خام دی بورید زیرکونیم و ج) پودر آسیا شده.

در جدول ۳، چگالی نسبی نمونه‌ها و نسبت‌های S/N محاسبه شده در شرایط مختلف فرآیندی (برای هر یک از ۹ آزمایش، ۵ نمونه ارزیابی شد) گزارش شده است. مقدار S/N تابعی از چگالی نسبی نمونه‌ها است و بنابراین هر چه این نسبت بزرگ‌تر باشد، بهتر است. از این‌رو، از رابطه ۱ برای برآورد نسبت S/N استفاده می‌شود:

$$\frac{S}{N} = -10 \log \left( \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{1}{y_i^2} \right) \quad (1)$$

در این رابطه، n شمار تکرار هر آزمایش (۵ تکرار در این پژوهش) در شرایط فرآیندی یکسان و  $y_i$  نشان‌دهنده i-امین مقدار چگالی نسبی اندازه‌گیری شده است. داده‌های این

رسید. در این پژوهش، برای انجام محاسبات و برآوردهای آماری از نرم‌افزار Minitab 17 استفاده شد.

### ۳- نتایج و بحث

الگوی XRD و تصاویر SEM از پودر دی بورید زیرکونیم در شکل ۳ به نمایش درآمده است. همان‌گونه که در شکل ۳-الف دیده می‌شود، تنها فاز بلوری آشکار شده به روش XRD، دی بورید زیرکونیم می‌باشد. تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (شکل ۳-ب) نیز گویای درستی اندازه ذرات پودر دی بورید زیرکونیم خریداری شده (۲ μm) است که پس از فرآیند آسیاکاری تا حدود ۵۰۰ nm (شکل ۳-ج) کاهش یافته است.

در ریزساختار نهایی شده‌اند. با این وجود، اتصال کامل سه نانوذره دی بورید زیر کونیم در شکل ۴-ج به یکدیگر، بیانگر آن است که فرآیند تف جوشی در نانوذرات سرامیکی به خوبی پیش رفته است. بنابراین به نظر می‌رسد که هر چه اندازه ذرات سرامیکی ریزتر باشند، توانایی آن را خواهند داشت که حتی با وجود ناخالصی‌های اکسیدی در مجاورت خود، به یکدیگر متصل شوند. این ویژگی در پودرهای با اندازه چند میکرومتر کمتر دیده شده است. این مطلب تاییدکننده تاثیر نانویی بودن ذرات سرامیکی در چگالش هر چه بهتر سرامیک‌های غیر اکسیدی می‌باشد.

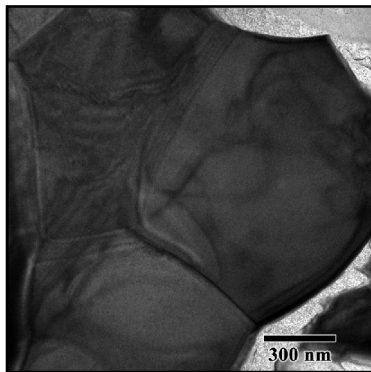
در تصویر SEM از مقطع شکست نمونه ۱۶-۳۰-۱۸۵۰ (شکل ۵-الف)، یک فاز اکسیدی ( $ZrO_2$ ) نمایان است که در بزرگنمایی بالاتر (شکل ۵-ب)، اندازه نانو و مورفولوژی آن هم دیده می‌شود. در طیف EDS (شکل ۵-ج) از این فاز، اندکی بور آشکار شد که شاید ناشی از حضور اکسید بور ( $B_2O_3$ ) در کنار اکسید زیر کونیم باشد. در ریزساختار نمونه پرس گرم شده در دمای  $1850^\circ C$ ، تشکیل گردنه میان ذرات دی بورید زیر کونیم آشکارتر است. از روی این مشاهده ریزساختاری و همچنین گزارش‌هایی در زمینه تشکیل شبکه‌ای از نابعایی‌ها درون دانه‌های دی بورید زیر کونیم در دمای  $1850^\circ C$ ، می‌توان چنین نتیجه گرفت که ساز و کار غالب چگال شدن در این دما و با این فشار، تغییر شکل مومسان دانه‌ها باشد. این یافته، با افزایش تقریباً ده درصدی چگالی نسبی نمونه (از  $79/97\%$  برای نمونه پرس گرم شده در دمای  $1700^\circ C$  و فشار  $8\text{ MPa}$  به  $88/33\%$  برای نمونه تف جوشی شده در دمای  $1850^\circ C$  و فشار  $16\text{ MPa}$ ) نیز سازگاری دارد.

در جدول ۴ تحلیل واریانس متغیرهای فرآیند، اختلاف مقدار کمترین و بیشترین میانگین S/N برای هر کدام از متغیرها و همچنین درصد تاثیر هر یک بر چگالی نسبی دی بورید زیر کونیم آورده شده است. تاثیر نسبی متغیرهای فرآیند را می‌توان از روی تحلیل واریانس نسبت‌های S/N بدست آورد.

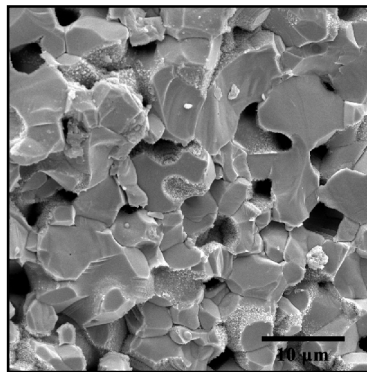
جدول نشان می‌دهد که کمترین چگالی نسبی برای دی بورید زیر کونیم، در دمای تف جوشی  $1700^\circ C$  به دست می‌آید (حدود  $78\%$ )، البته به جز آزمایش ۱۶-۹۰-۱۷۰۰ که با وجود پایین بودن دما، از فشار بالا و زمان طولانی برای فرآیند پرس گرم بهره گرفته شده است. بالاترین چگالی نسبی برای آزمایش‌های انجام گرفته در دمای  $1850^\circ C$  گزارش شد (حدود  $90\%$ ) که نشان از اهمیت بالای دمای تف جوشی در چگال شدن دی بورید زیر کونیم دارد. چگالی نسبی نمونه‌های پرس گرم شده در دمای  $1775^\circ C$  نیز نزدیک  $84\%$  بود. از این‌رو، در نگاه نخست چنین برداشت می‌شود که میزان اثرگذاری متغیر دما بر چگال شدن دی بورید زیر کونیم، بیش از دو متغیر دیگر (زمان و فشار) است. در شکل ۴، تصاویر SEM از سطح پرداخت شده (شکل ۴-الف) و مقطع شکست (شکل ۴-ب) و همچنین تصویر میکروسکوپ الکترونی عبوری TEM (شکل ۴-ج) از نمونه ۰۸-۳۰-۱۷۰۰ به نمایش در آمده است. شکل ۵ نیز تصویر SEM از مقطع شکست آزمایش ۱۶-۳۰-۱۸۵۰ را نشان می‌دهد. از این تصاویر چنین برمی‌آید که شکست بین دانه‌ای، حالت غالب شکست در هر دو نمونه است. با پرس گرم پودر در دمای  $1700^\circ C$ ، شکسته شدن، بازآرایی و درهم تیدگی مکانیکی دانه‌های دی بورید زیر کونیم رخ می‌دهد ولی پیوند شیمیایی قابل توجهی در میان این دانه‌ها به وجود نمی‌آید. در مراجع نیز رخ دادن چنین پدیده‌هایی در مراحل آغازین فرآیند تف جوشی سرامیک‌ها (دماهای پایین) گزارش شده است. پایین بودن چگالی آزمایش ۰۸-۳۰-۱۷۰۰ در کنار ریزساختار آن، نشان می‌دهد که شکسته شدن و بازآرایی دانه‌های دی بورید زیر کونیم را می‌توان به عنوان ساز و کار غالب چگال شدن این سرامیک در دمای  $1700^\circ C$  دانست. تف جوشی سه نانوذره دی بوریدی (دانه‌های تیره رنگ) در تصویر TEM (شکل ۴-ج) به خوبی نشان می‌دهد که نانوذرات اکسیدی (زیر کونیا) آنها را در بر گرفته‌اند و مانع اتصال این ذرات به دانه‌های دیگر و بر جای ماندن تخلخل‌ها

جدول ۳: چگالی نسبی نمونه‌ها و نسبت‌های S/N محاسبه شده.

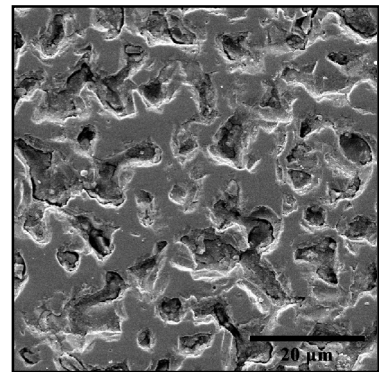
نسبت S/N	میانگین (%)	چگالی نسبی (%)					کد آزمایش
		نمونه ۵	نمونه ۴	نمونه ۳	نمونه ۲	نمونه ۱	
۳۸/۰۵۸۳	۷۹/۹۷	۷۹/۹۶	۸۰/۱۴	۷۹/۸۵	۸۰/۰۷	۷۹/۸۲	۱۷۰۰-۳۰-۰۸
۳۸/۲۶۳۱	۸۱/۸۸	۸۱/۸۶	۸۲/۰۴	۸۱/۷۵	۸۱/۹۴	۸۱/۷۹	۱۷۰۰-۶۰-۱۲
۳۸/۹۶۴۹	۸۸/۷۷	۸۸/۷۲	۸۸/۴۲	۸۹/۱۷	۸۸/۶۵	۸۸/۸۷	۱۷۰۰-۹۰-۱۶
۳۸/۴۶۲۶	۸۳/۷۸	۸۳/۳۰	۸۳/۵۲	۸۴/۴۱	۸۴/۰۲	۸۳/۶۴	۱۷۷۵-۳۰-۱۲
۳۸/۵۸۷۰	۸۴/۹۹	۸۴/۵۲	۸۵/۱۱	۸۵/۳۴	۸۴/۶۹	۸۵/۲۸	۱۷۷۵-۶۰-۱۶
۳۸/۵۴۴۶	۸۴/۵۷	۸۴/۳۵	۸۵/۰۱	۸۴/۷۷	۸۴/۴۴	۸۴/۲۹	۱۷۷۵-۹۰-۰۸
۳۸/۹۲۲۱	۸۸/۳۳	۸۹/۰۲	۸۶/۹۶	۸۸/۱۴	۸۹/۱۸	۸۸/۳۵	۱۸۵۰-۳۰-۱۶
۳۹/۰۲۱۵	۸۹/۳۵	۸۹/۳۳	۸۹/۷۵	۸۹/۰۷	۹۰/۱۱	۸۸/۴۷	۱۸۵۰-۶۰-۰۸
۳۹/۰۸۸۹	۹۰/۰۴	۸۹/۸۷	۹۰/۰۴	۹۰/۱۴	۹۰/۰۵	۹۰/۱۱	۱۸۵۰-۹۰-۱۲



(ج)

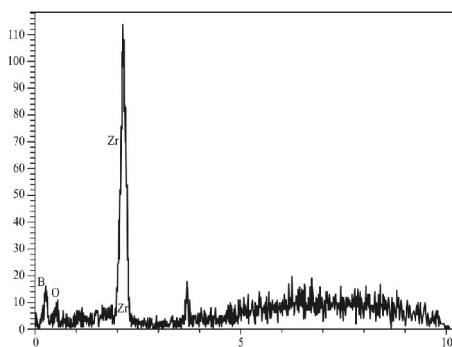


(ب)

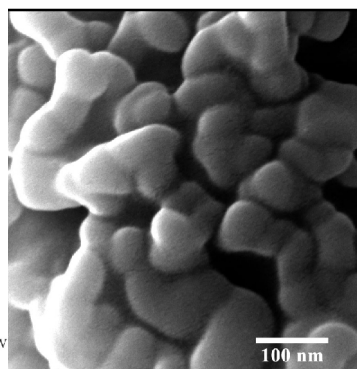


(الف)

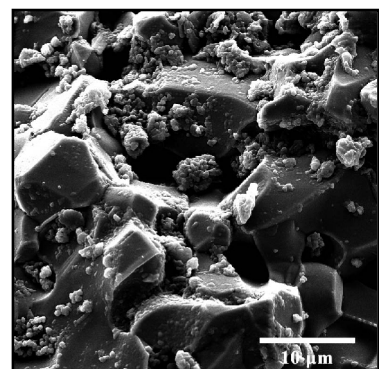
شکل ۴: تصاویر SEM (الف، ب) سطح پرداخت شده، (ب) مقطع شکست و (ج) تصویر TEM در مقیاس نانو از نمونه ۱۷۰۰-۳۰-۰۸.



(ج)



(ب)



(الف)

شکل ۵: (الف) تصویر SEM از مقطع شکست نمونه ۱۸۵۰-۳۰-۱۶، (ب) نمای نزدیک از تصویر الف که مورفولوژی فاز اکسید زیرکونیم در اندازه نانو را نشان می‌دهد و (ج) طیف EDS از تصویر ب.

جدول ۴: تحلیل واریانس متغیرهای فرآیند و درصد تاثیر هر یک بر چگالی نسبی دی بورید زیر کونیم.

متغیر	سطح	میانگین نسبت‌های S/N برای هر سطح	اختلاف کمترین و بیشترین میزان میانگین S/N	میانگین نسبت‌های S/N برای هر متغیر	مجموع مربعات	درصد تاثیر
دما (°C)	۱۷۰۰	۳۸/۴۲۸۸	۰/۵۸۲۱	۳۸/۶۵۷۰	۰/۱۹۳۱	۶۱/۶۷
	۱۷۷۵	۳۸/۵۳۱۴				
	۱۸۵۰	۳۹/۰۱۰۸				
زمان (min)	۳۰	۳۸/۴۸۱۰	۰/۳۸۵۱	۳۸/۶۵۷۰	۰/۰۷۵۸	۲۴/۲۲
	۶۰	۳۸/۶۲۳۸				
	۹۰	۳۸/۸۶۶۲				
فشار (MPa)	۸	۳۸/۵۴۱۵	۰/۲۸۳۲	۳۸/۶۵۷۰	۰/۰۴۴۲	۱۴/۱۱
	۱۲	۳۸/۶۰۴۹				
	۱۶	۳۸/۸۲۴۷				

که در آن،  $n_F$  نشان دهنده شمار متغیرهای فرآیند (۳ متغیر در پژوهش کنونی) و DoF درجه آزادی هر متغیر است که از رابطه ۵ به دست می‌آید:

$$DoF_F = n_{L_f} - 1 \quad (5)$$

در این رابطه،  $n_{L_f}$  شمار سطح‌های متغیر F (۳ سطح در این پژوهش) را نشان می‌دهد و از این رو، درجه آزادی همه متغیرها در پژوهش کنونی برابر ۲ است. در شکل ۶، نمودار میانگین نسبت‌های S/N محاسبه شده برای متغیرهای فرآیند پرس گرم در سه سطح مختلف نشان داده شده است. هر چه میزان اختلاف کمترین و بیشترین میانگین S/N بزرگ‌تر باشد، اثرگذاری آن متغیر بیشتر خواهد بود. افزون بر این، بزرگ‌ترین میانگین نسبت S/N برای هر متغیری، نشان دهنده سطح بهینه آزمایش برای آن متغیر است. بنابراین، از روی داده‌های به دست آمده می‌توان این گونه نتیجه‌گیری کرد که دمای پرس گرم، بیشترین و فشار اعمالی، کمترین تاثیر را در افزایش چگالی دی بورید زیر کونیم دارند و شدت اثرگذاری متغیر زمان در میانه این دو است. به هر روی، با تغییر هر یک از این متغیرها از سطح ۱ به سطح ۳، چگالی نسبی دی بورید زیر کونیم رو به افزایش می‌گذارد.

برای تفکیک اثر متغیر F در سطح L، میانگین نسبت‌های S/N آن متغیر در آن سطح محاسبه می‌شود (رابطه ۲):

$$m_{F_i} = \frac{1}{n_i} \sum_{t=1}^{n_i} \left( \frac{S}{N} \right)_{F_i} \quad (2)$$

که در آن،  $n_i$  نشان دهنده شمار آزمایش‌های در برگیرنده سطح L برای متغیر F (۳ آزمایش در این پژوهش) است. میانگین نسبت‌های S/N برای هر متغیر  $m_{L_f}$  نیز از میانگین گرفتن نسبت‌های S/N آن متغیر در همه سطح‌ها به دست می‌آید. می‌توان مجموع مربعات هر متغیر را از رابطه ۳ برآورد نمود:

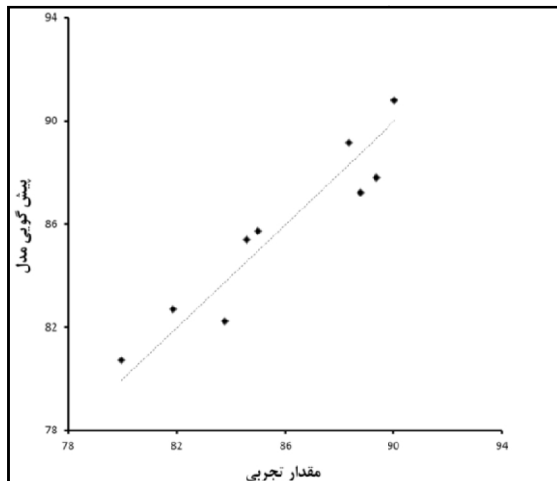
$$SoS_F = \sum_{j=1}^{n_i} (m_{F_{L_j}} - \bar{m}_{F_i})^2 \quad (3)$$

در این رابطه،  $n_L$  شمار سطح‌های آزمایش برای هر متغیر (۳ سطح در این پژوهش) است. سرانجام تاثیر نسبی هر کدام از متغیرهای فرآیند را می‌توان از رابطه ۴ به دست آورد:

$$E_F = \frac{SoS_F}{DoF_F \times \sum_{k=1}^{n_F} \left( \frac{SoS_{F,k}}{DoF_{F,k}} \right)} \quad (4)$$



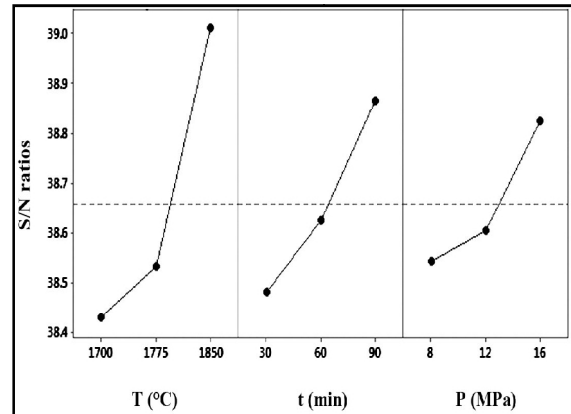
نمودار دیده می‌شود، دقت پیش‌گویی مدل بالا است، به گونه‌ای که میزان اختلاف یافته‌های تجربی با مقادیر پیش‌بینی شده برای شش آزمایش زیر ۱٪ و برای سه آزمایش کمتر از ۲٪ است.



شکل ۸: رابطه یافته‌های تجربی با نتایج پیش‌گویی شده درباره چگالی نسبی دی بورید زیر کونیم در ۹ آزمایش طراحی شده به روش تاگوچی.

بر پایه مدل ارائه شده، چگالی نسبی دی بورید زیر کونیم در شرایط بهینه فرآیندی، ۹۲/۹۱٪ پیش‌بینی می‌شود. برای ارزیابی درستی این پیش‌گویی، یک آزمایش نیز در شرایط بهینه (دمای °C ۱۸۵۰، زمان ۹۰ دقیقه و فشار ۱۶ MPa) انجام می‌گیرد. چکیده یافته‌های به دست آمده درباره آزمایش ۱۶-۹۰-۱۸۵۰ در جدول ۵ گزارش شده است. میانگین چگالی نسبی اندازه‌گیری شده برای این نمونه، ۹۲/۱۱٪ به دست آمد که اختلاف ناچیزی با مقدار پیش‌بینی شده دارد و گویای مناسب بودن مدل ارائه شده در طراحی آزمایش به روش تاگوچی است.

شکل‌گیری ساختار ویژه ادمایسلی، حداکثر جذب سطح فعال بر سطح نیز اتفاق افتاده و از طرفی از پلیمریزاسیون امولسیون نیز جلوگیری به عمل می‌آید (مونومرها به جای محلول روی سطح پلیمریزه می‌شوند). با توجه به شکل ۴-ب روی پنبه ساکزیمم جذب SDS در غلظت ۸ میلی‌مولار اتفاق می‌افتد. پس از این غلظت ایزوترم جذب به



شکل ۶: نمودار میانگین نسبت‌های S/N محاسبه شده برای متغیرهای فرآیند پرس گرم در سه سطح مختلف.

بنابراین شرایط بهینه برای دست‌یابی به بیشینه چگالی، حالتی است که متغیرهای فرآیندی (دما، زمان و فشار پرس گرم) همگی در سطح ۳ باشند.

نمودار درصد تاثیر هر یک از متغیرهای فرآیند پرس گرم بر چگالی نسبی دی بورید زیر کونیم در شکل ۷ به نمایش درآمده است. بنابراین از دیدگاه کمی، اثرگذاری متغیر دما بیش از ۶۰٪ است و به تنهایی تاثیر بیشتری از دو متغیر دیگر دارد.



شکل ۷: نمودار درصد تاثیر هر یک از متغیرهای فرآیند پرس گرم بر چگالی نسبی دی بورید زیر کونیم.

در شکل ۸، یافته‌های تجربی به دست آمده درباره چگالی نسبی دی بورید زیر کونیم (برای ۹ آزمایش طراحی شده به روش تاگوچی) با نتایج پیش‌بینی شده توسط مدل ارائه شده از سوی نرم‌افزار مقایسه شده است. همان‌گونه که در این

جدول ۵: نتایج به دست آمده از آزمایش انجام گرفته در شرایط بهینه فرآیند پرس گرم.

درصد اختلاف	چگالی نسبی پیش‌بینی شده (%)	چگالی نسبی تجربی (%)					کد آزمایش بهینه	
		میانگین	نمونه ۵	نمونه ۴	نمونه ۳	نمونه ۲		نمونه ۱
۰/۸۶	۹۲/۹۱	۹۲/۱۱	۹۱/۹۸	۹۲/۲۱	۹۱/۸۹	۹۲/۰۹	۹۲/۳۹	۱۸۵۰-۹۰-۱۶

## سپاسگزاری

نویسندگان از دانشگاه آزاد اسلامی واحد قوچان بابت حمایت‌های صورت گرفته قدردانی می‌نمایند.

مقدار ثابتی می‌رسد. در این تحقیق غلظت ۸ میلی‌مولار برای فرآیند پلیمریزاسیون ادمایسلی مورد استفاده قرار گرفت.

## ۴- نتیجه‌گیری

هدف از این پژوهش، بهینه‌سازی متغیرهای فرآیند پرس گرم با طراحی آزمایش به روش تاگوچی، به منظور چگال کردن هر چه بیشتر نانوپودر دی بورید زیرکونیم، بدون استفاده از افزودنی‌های کمک‌زینتر بود. از این رو، شرایط بهینه فرآیند برای بیشینه کردن ویژگی کلیدی چگالی نسبی دی بورید زیرکونیم به دست آمد. در انجام این پژوهش، سه متغیر اصلی فرآیند در سه سطح بررسی گردید و بدین منظور دماهای ۱۷۰۰، ۱۷۷۵ و ۱۸۵۰ °C، زمان‌های ۳۰، ۶۰ و ۹۰ دقیقه و فشارهای ۸، ۱۲ و ۱۶ MPa برگزیده شدند. با تحلیل نتایج آزمایش‌ها مشخص شد که بیشترین چگالی نسبی برای دی بورید زیرکونیم در دمای ۱۸۵۰ °C، زمان ۹۰ دقیقه و فشار ۱۶ MPa به دست می‌آید. با انجام یک آزمایش در شرایط بهینه، روشن شد که پیش‌گویی مدل درباره چگالی نسبی دی بورید زیرکونیم (حدود ۹۲٪) دقیق و به مقدار تجربی آن بسیار نزدیک است. تحلیل واریانس داده‌ها نشان داد که دمای تف‌جوشی بیشترین تاثیر (نزدیک به ۶۲٪) و فشار پرس کمترین تاثیر (حدود ۱۴٪) را بر چگال شدن  $ZrB_2$  دارند.

## مراجع

- [1] W.G. Fahrenholtz, G.E. Hilmas, I.G. Talmy, J.A. Zaykoski, *J. Am. Ceram. Soc.*, **90**, 2007, 1347.
- [2] S.Q. Guo, *J. Eur. Ceram. Soc.*, **29**, 2009, 995.
- [3] L. Silvestroni, D. Sciti, *J. Alloys Comp.*, **602**, 2014, 346.
- [4] M. Ikegami, S. Guo, Y. Kagawa, *Ceram. Int.*, **38**, 2012, 769.
- [5] M. Shahedi-Asl, M. Ghassemi Kakroudi, *Ceram. Int.*, **40**, 2014, 15273.
- [6] M. Jaber Zamharir, M. Shahedi-Asl, M. Ghassemi Kakroudi, *Ceram. Int.*, **41**, 2015, 6439.
- [7] B. Nayebi, M. Shahedi-Asl, M. Ghassemi Kakroudi, M. Shokouhimehr, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **54**, 2016, 7.
- [8] M. Patel, V. Singh, J.J. Reddy, V.V. B. Prasada, V. Jayaram, *Scr. Mater.*, **69**, 2013, 370.
- [9] M. Jaber Zamharir, M. Shahedi-Asl, M. Ghassemi Kakroudi, N. Pourmohammadi Vafa, M. Jaber Zamharir, *Ceram. Int.*, **41**, 2015, 9628.
- [10] N. Pourmohammadi-Vafa, M. Shahedi-Asl, M. Jaber Zamharir, M. Ghassemi Kakroudi, *Ceram. Int.*, **41**, 2015, 8388.
- [11] Y. Hou, P. Hu, X. Zhang, K. Gui, *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, **41**, 2013, 133.
- [12] M. Shahedi-Asl, M. Ghassemi Kakroudi, R. Abedi Kondolaji, H. Nasiri, *Ceram. Int.*, **41**, 2015, 5843.
- [13] G.B. Yadhukulakrishnan, S. Karumuri, A. Rahman, R.P. Singh, A.K. Kalkan, S.P. Harimkar, *Ceram. Int.*, **39**, 2013, 6637.
- [14] M. Shahedi-Asl, M. Ghassemi Kakroudi, *Mater. Sci. Eng. A*, **625**, 2015, 385.
- [15] M. Shahedi-Asl, F. Golmohammadi, M. Ghassemi Kakroudi, M. Shokouhimehr, *Ceram. Int.*, **42**, 2016, 4498.
- [16] M. Shahedi-Asl, I. Farahbakhsh, B. Nayebi, *Ceram. Int.*, **42**, 2016, 1950.
- [17] M. Shahedi-Asl, M. Ghassemi Kakroudi, B. Nayebi, *Ceram. Int.*, **41**, 2015, 379.