

تأثیر افزودنی نانو گرافیت بر رفتار چگالش کامپوزیت های دی بورید زیر کونیم- کاربید سیلیسیم ساخته شده به روش تفجوشی پلاسمای جرقه ای

زهره احمدی^۱، مهران جابری زمهریر^۱، مهدی شاهدهی اصل^۲، سروش پرویزی^{۳*}

۱- دانشجوی دکتری، گروه مهندسی مواد، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

۲- استادیار، گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه محقق اردبیلی، اردبیل، ایران

۳- استادیار، دانشکده مهندسی مواد و فناوری های نوین، دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی، تهران، ایران

*عهده دار مکاتبات: parvizi@sru.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۶/۰۸/۲۲، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۶/۱۱/۰۸)

چکیده: کامپوزیت های دما بالای دی بورید زیر کونیم- کربید سیلیسیم (۲۵ درصد حجمی) تقویت شده با مقادیر متفاوت افزودنی نانو گرافیت (۰، ۲/۵، ۵، ۷/۵ و ۱۰ درصد وزنی) با روش تفجوشی پلاسمای جرقه ای تولید و برای تعیین تاثیر نانو ورقه های گرافیتی روی رفتار چگالش کامپوزیت بررسی شدند. تفجوشی پلاسمای جرقه ای در دمای ۱۹۰۰ درجه سانتی گراد به مدت زمان ۷ دقیقه و با اعمال فشار ۴۰ مگاپاسکال، به ساخت کامپوزیت چگال دی بورید زیر کونیم- کربید سیلیسیم تقویت شده با ۵ درصد وزنی نانو گرافیت (با چگالی نسبی ۱۰۰/۶ درصد) منجر شد. با این وجود، چگالی نسبی کامپوزیت بدون گرافیت، حدود ۱۰۰ درصد و کامپوزیت تقویت شده با ۱۰ درصد وزنی نانو گرافیت، ۹۸/۳ درصد به دست آمد. زدایش ناخالصی های اکسیدی به واسطه واکنش های احیایی آنها با گرافیت و تشکیل فازهای زیر میکرونی رخ داد. همچنین تشکیل فاز درجای کاربرد زیر کونیم از دلایل افزایش چگالی این کامپوزیت ها شناخته شد.

واژه های کلیدی:

تفجوشی پلاسمای جرقه ای، کامپوزیت های دما بالا، رفتار چگالش، نانو گرافیت.

۱- مقدمه

کاهش چقرمگی شکست می شود. همچنین ناخالصی های اکسیدی همچون ZrO_2 و B_2O_3 موجود روی سطح پودر، تسریع رشد دانه و بازدارندگی از چگال شدن را در پی دارد [۴-۵]. پژوهشگران نشان دادند که با افزودن کربید سیلیسیم (SiC) به عنوان فاز تقویت کننده نه تنها می توان از رشد دانه و افت چقرمگی شکست جلوگیری کرد، بلکه رفتار چگالش و مقاومت در برابر اکسایش دی بورید زیر کونیم نیز با تشکیل لایه بوروسیلیکاتی افزایش می یابد. از این رو، امروزه ساخت کامپوزیت های ZrB_2 -SiC مورد توجه قرار گرفته است [۶-۸].

در چند دهه گذشته، دی بورید زیر کونیم (ZrB_2) به دلیل داشتن ویژگی های منحصر به فردی مانند دمای ذوب بالا (۳۲۴۰ درجه سانتی گراد)، رسانش الکتریکی و گرمایی بالا، چگالی متوسط، پایداری شیمیایی و مقاومت سایشی مناسب، در صنایع هوافضا، المنت های گرمایش کوره ها، بوتله های ذوب، الکترودها و پوشش ها بکار برده شده و توجه پژوهشگران را به خود جلب کرده است [۱-۳]. چگال شدن ZrB_2 به دلیل پیوندهای اشتراکی مستحکم بور با زیر کونیم و ضریب خودنفوذی پایین، نیازمند دما و فشار بالا است که چنین شرایطی باعث رشد افراطی دانه ها و

شدن و بهبود ویژگی‌های مکانیکی این کامپوزیت منجر شد [۲۰-۲۳]. همچنین، ساخت یک کامپوزیت چگال مشابه با افزودن ۱۰ درصد حجمی نانوگرافیت با پرس گرم در دمای ۱۸۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶۰ دقیقه و با اعمال فشار ۲۰ مگاپاسکال گزارش شده است که به سبب زدایش اکسیدهای سطحی و ایجاد ریزساختار دانه ریز، چگالی نسبی ۹۹/۶ درصد به دست آمد [۲۴]. به طور کلی افزایش سطح و فاصله کمتر نفوذ در پودرهای نانو اندازه، نیروی محرکه فرآیند تفجوشی را افزایش می‌دهد [۲۵].

به نظر می‌رسد که بررسی‌های اندکی درباره اثر افزودنی گرافیت (به ویژه در اندازه نانو) بر ریزساختار و چگالش کامپوزیت‌های پایه دی‌بورید زیرکونیم انجام گرفته باشد. بیشتر پژوهش‌های انجام گرفته نیز بر روش پرس گرم متمرکز بوده است و فرآیند نوین تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای نیاز به بررسی‌های عمیق‌تری دارد. لذا هدف از این پژوهش، بررسی تاثیر افزودن مقادیر مختلف نانو گرافیت بر رفتار چگالش کامپوزیت‌های ZrB_2-SiC ساخته شده به روش تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای است.

۲- مواد و روش انجام تحقیق

۲-۱- مواد و روش‌ها

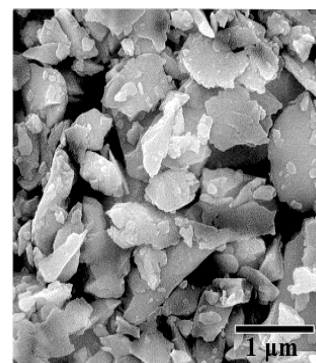
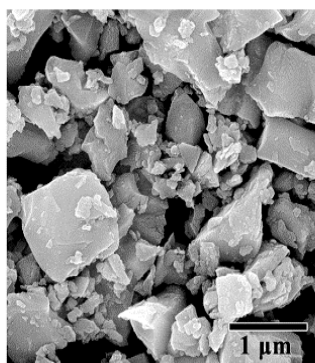
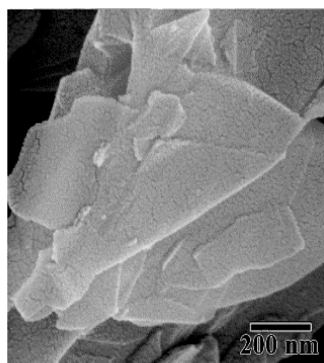
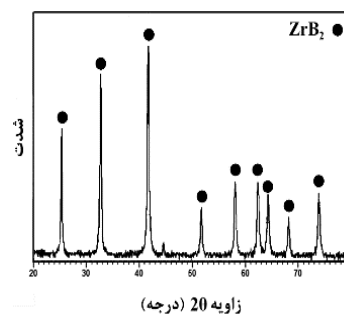
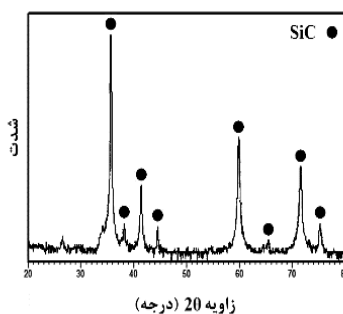
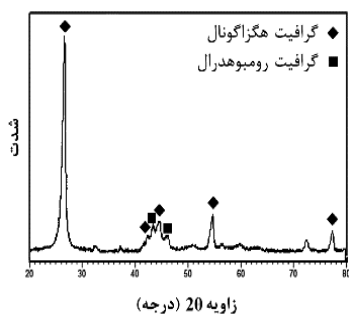
مواد اولیه به کار رفته در این کار مطالعاتی عبارت است از پودر ZrB_2 ، SiC و نانو گرافیت که در جدول ۱، مشخصات آنها بر اساس اطلاعات ارائه شده توسط شرکت سازنده آورده شده است. در شکل ۱ نیز تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی و طیف پراش پرتو ایکس (بر اساس شماره کارت‌های استاندارد دی‌بورید زیرکونیم: ۰۴۲۳-۰۰-۰۳۴، کاربید سیلیسیم: ۰۲۵۴-۰۱-۰۷۵، گرافیت هگزگون‌نالی: ۰۴۱۵-۰۰۸-۰۰ و گرافیت رومبوهدرال: ۰۲۰۷۸-۰۱-۰۷۵) از این مواد به نمایش درآمده است.

در سالهای اخیر، روش‌های گوناگونی از جمله پرس گرم، پرس گرم و اکنشی، تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای و تفجوشی بدون فشار برای ساخت سرامیک‌های ZrB_2-SiC بکار گرفته شده است [۱]. در میان این روش‌ها، تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای، چگالش این کامپوزیت‌ها را در دما و زمان پایین‌تری نسبت به روش‌های سنتی ممکن می‌سازد [۹-۱۱]. تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای یک جریان پالسی DC را برای بهبود سینتیک تفجوشی بکار می‌گیرد. چگالی بالاتر، ریزساختار اصلاح شده، مرز دانه بدون ناخالصی، زدایش ناخالصی‌های سطحی و بهبود کارایی برای چندین ماده سرامیکی که با تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای تولید شده‌اند، گزارش شده است [۱۲-۱۴].

با استفاده از افزودنی‌های گوناگون همچون مواد کربنی، نیتريدی و فلزی در نقش کمک‌زیرتر می‌توان ریزساختار و فرآیند چگالش را بهبود داد [۱۵]. کربن در مورفولوژی‌های گوناگون یکی از کمک‌زیرترهایی است که با افزودن آن به کامپوزیت‌های پایه ZrB_2 تفجوشی‌پذیری و چگال شدن آن بهبود می‌یابد [۱۶]. گرافیت یکی از انواع مورفولوژی‌های کربن است که به واسطه ویژگی‌هایی چون استحکام بالا، نقطه ذوب بالا (۳۶۵۲ درجه سانتی‌گراد)، ساختار لایه‌ای و در نتیجه آن ویژگی روانکاری، مقاومت به شوک حرارتی عالی و چقرمگی شکست بالا، ماده جذابی برای کاربردهای دما بالا شده است [۱۷-۱۸]. مطالعات اندکی در مورد تفجوشی کامپوزیت‌های ZrB_2-SiC با افزودنی گرافیت انجام شده است. با افزودن ۲۵ درصد حجمی گرافیت، ZrB_2 چگال (با چگالی نسبی ۱۰۰ درصد) توسط فرآیند پرس گرم در ۱۹۵۰ درجه سانتی‌گراد و زمان ۶۰ دقیقه با فشار ۳۰ مگاپاسکال تولید شد که با تشکیل کاربید زیرکونیم (ZrC) در ریزساختار همراه بود. در پژوهش مذکور، چقرمگی شکست به طور قابل توجهی افزایش یافت، اما از استحکام شکست و سختی اندکی کاسته شد [۱۹]. افزودن گرافیت تا مقدار ۱۰ تا ۱۵ درصد حجمی به کامپوزیت $ZrB_2-20 SiC$ Vol% و پرس گرم در دمای ۱۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۶۰ دقیقه و با فشار ۳۰ مگاپاسکال به اصلاح دانه، چگال

جدول (۱): ویژگی های مواد اولیه

شرکت ارائه دهنده	خلوص (%)	متوسط اندازه مواد	نوع ماده
Xuzhou Hongwu Co. China	۹۹/۹	$< 2 \mu\text{m}$	ZrB ₂
Xuzhou Hongwu Co. China	۹۹/۰	$< 500 \text{ nm}$	SiC
Xuzhou Hongwu Co. China	۹۹/۵	$< 100 \text{ nm}$	نانو گرافیت



شکل (۱): طیف پراش پرتو ایکس و تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی مواد اولیه: (الف): دی بورید زیر کونیم، (ب): کاربید سیلیسیم و (پ): گرافیت

پوشیده شده با فویل گرافیتی، ریخته شد و فرآیند تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای (SPS-20T-10, China) به انجام رسید. چرخه گرمایش همه نمونه‌ها از دمای اتاق تا ۱۹۰۰ درجه سانتی‌گراد تعیین شد که فشار اولیه ۱۰ مگاپاسکال (حین فرآیند تفجوشی) و فشار نهایی ۴۰ مگاپاسکال (حین مرحله تفجوشی نهایی) به مدت ۷ دقیقه اعمال شد. در پایان فرآیند گرمایش، کوره خاموش شد و پس از رسیدن به دمای اتاق، نمونه‌های تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای شده از قالب خارج شدند.

در آغاز پودرها بر اساس درصد حجمی و وزنی ترکیب مربوطه که در جدول ۲ آورده شده است، توزین و سپس پودرهای مواد اولیه جداگانه در اتانول به مدت ۱ ساعت به روش فراصوتی پراکنده شدند. پراکنده‌سازی دوباره این مواد با همدیگر نیز به مدت ۳۰ دقیقه انجام گرفت. مخلوط همگن به دست آمده، نخست در یک خشک‌کن برای تبخیر اتانول و سپس در یک خشک‌کن ساده برای خشک شدن کامل قرار داده شد. مخلوط پودر خشک به دست آمده، خرد و از الک (مش ۱۰۰) عبور داده شد. سرانجام مخلوط پودر حاصل درون قالب گرافیتی

جدول (۲): نامگذاری و ترکیب نمونه‌ها

نامگذاری	درصد حجمی / درصد وزنی
ZSG0	ZrB ₂ -25 vol% SiC
ZSG2.5	ZrB ₂ -25 vol% SiC- 2.5 wt% Graphite
ZSG5	ZrB ₂ -25 vol% SiC- 5 wt% Graphite
ZSG7.5	ZrB ₂ -25 vol% SiC- 7.5 wt% Graphite
ZSG10	ZrB ₂ -25 vol% SiC- 10 wt% Graphite

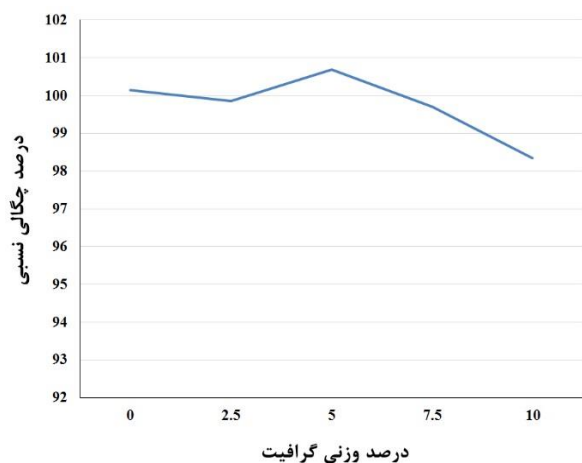
بود.

۲-۲- مشخصه یابی

بعد از فرآیند تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای، برای پاکسازی فویل گرافیت از سطوح نمونه‌ها از سنگ الماسه استفاده شد و پرداخت نمونه‌ها نیز با سنباده (آب ساب) به انجام رسید. چگالی بالک نمونه‌های تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای شده به روش ارشمیدس اندازه‌گیری و چگالی نظری بر پایه قانون مخلوط‌ها محاسبه شد. چگالی فازهای خالص ZrB₂ و SiC و گرافیت به ترتیب ۶/۱، ۳/۲ و ۲/۲۶ گرم بر سانتی‌متر مکعب فرض شد. چگالی نسبی نمونه‌های تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای شده از نسبت چگالی بالک به چگالی نظری به دست آمد. ریزساختار نمونه‌های تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای شده با میکروسکوپ الکترونی روبشی مدل Tescan Mira3 ساخت جمهوری چک از سطح شکست و پرداخت شده نمونه‌ها بررسی شد. از دستگاه Philips PW1730 برای شناسایی فازی (XRD) و از تحلیل‌گر EDS مدل DXP-X10P برای شناسایی عنصری نمونه‌ها استفاده شد.

۳-۱- بررسی‌های ریزساختاری

نمودار چگالی نسبی نمونه‌ها بر حسب میزان افزودنی نانوگرافیت‌های ورقه‌ای در شکل ۲ آورده شده است.



شکل (۲): چگالی نسبی نمونه‌های تفجوشی شده بر حسب میزان افزودنی نانوگرافیت

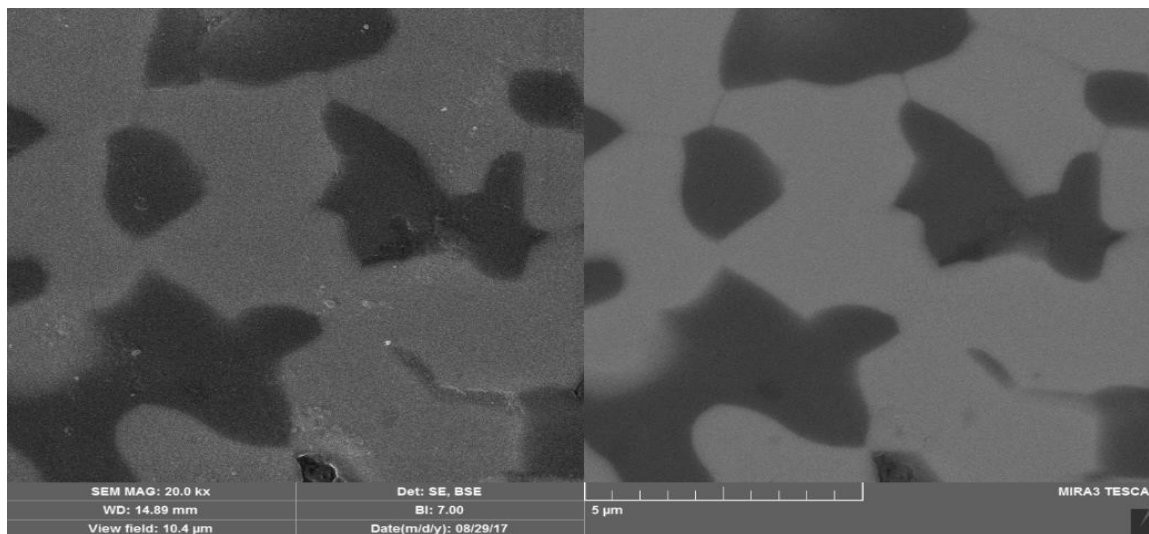
۳-۲- نتایج و بحث

تصاویر الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از پودرهای مواد اولیه به منظور شناسایی فازی و تایید اندازه دانه انجام گرفت (شکل ۱). نتایج به دست آمده از این آزمایش‌ها تا حدودی گویای درستی خلوص و اندازه پودرهای خریداری شده بود و با مشخصات فنی ارائه شده توسط شرکت تولید کننده پودرها تطابق نسبی داشت. اندازه برخی از ذرات پودر کاربید سیلیسیم در حدود ۱ میکرومتر هستند که بزرگ‌تر از اندازه ادعا شده توسط تامین کننده پودر

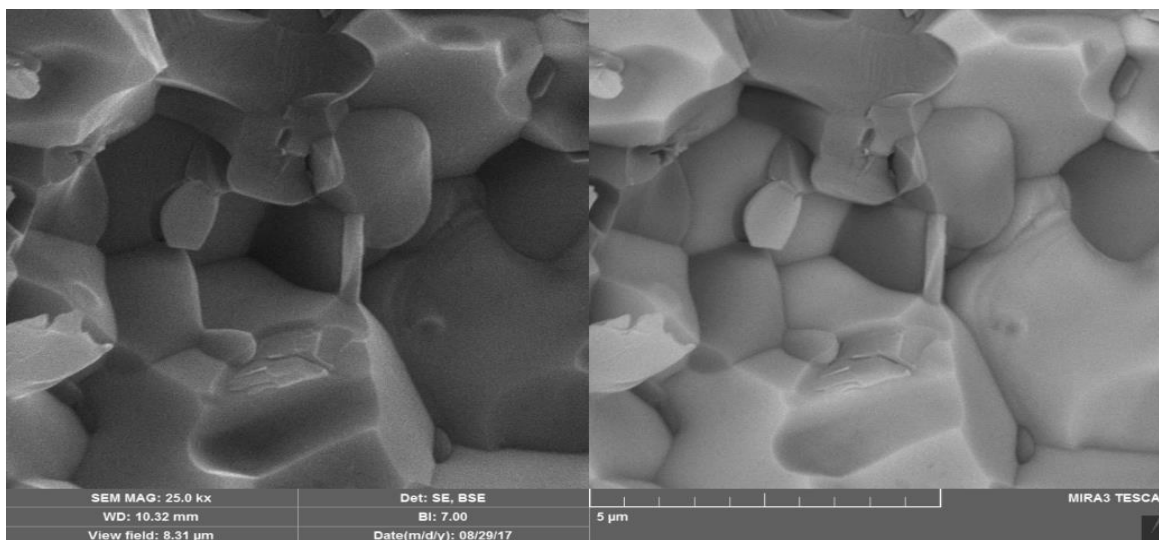
همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزایش میزان گرافیت، چگالی نسبی نمونه‌ها نیز تغییر می‌کند. با افزایش مقدار گرافیت از ۰ تا ۵ درصد وزنی، چگالی نسبی به ۱۰۰/۶ درصد می‌رسد ولی با افزایش بیشتر گرافیت تا ۷/۵ و ۱۰ درصد وزنی، چگالی نسبی به ترتیب به ۹۹/۷ و ۹۸/۳ درصد کاهش می‌یابد. وانگ و همکارانش [۲۱] نیز در پژوهش‌های خود روی کامپوزیت‌های ZrB₂-SiC تقویت شده با گرافیت در اندازه میکرون که در دمای ۱۹۰۰ درجه سانتی‌گراد با فشار ۳۰ مگاپاسکال به مدت ۶۰ دقیقه پرس گرم شده بود، به چگالی‌های مشابهی دست یافتند.

در دمای ۱۹۰۰ درجه سانتی‌گراد، زمان ۶۰ دقیقه و فشار ۳۰ مگاپاسکال تولید کردند. شکل‌های ۳ و ۴ تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح پرداخت شده و مقطع شکست کامپوزیت ZS را نشان می‌دهد.

طبق گزارش‌های آنها، به محض افزایش میزان گرافیت از ۱۰ درصد حجمی به ۱۵ درصد حجمی، چگالی نسبی نمونه‌ها از ۹۹/۷ درصد تا ۱۰۰/۲ افزایش یافت. همچنین، هو و همکارانش [۲۶] نیز کامپوزیت چگال پایه ZrB_2 دارای فازهای تقویت کننده SiC نانو اندازه و گرافیت میکرونی را به روش پرس گرم



شکل (۳): تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح پرداخت شده کامپوزیت ZS



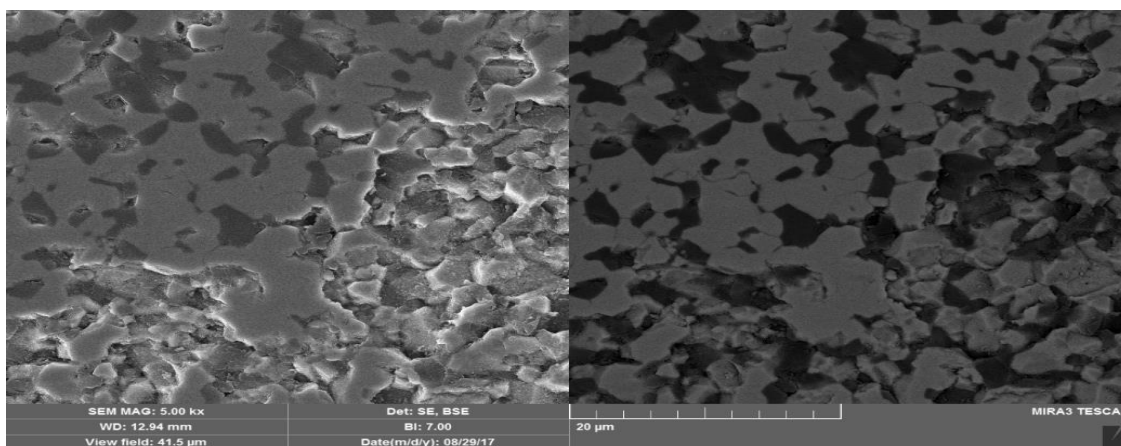
شکل (۴): تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع شکست کامپوزیت ZS

ZrB_2 در ریزساختار، رشد چندانی نسبت به اندازه پودر اولیه نداشته است. حضور ذرات SiC به عنوان فاز ثانویه در

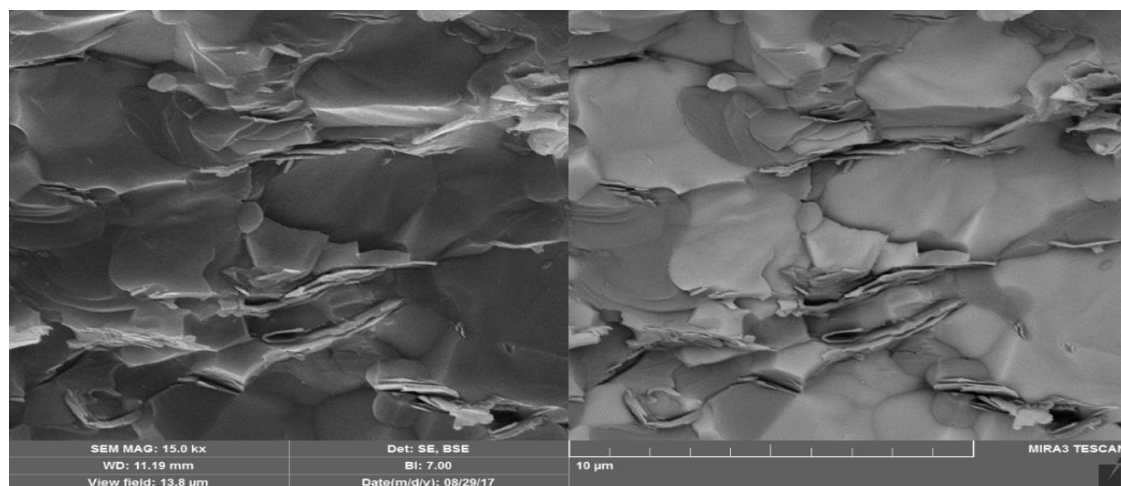
نمونه کامپوزیت ZS که با ۲۵ درصد حجمی SiC تقویت شده است به چگالی نسبی ۱۰۰ درصد رسیده است. اندازه دانه‌های

را به عنوان یکی از سازوکارهای افزایش چگالش در مراحل میانی فرآیند تفسجوشی موجب می‌شود. افزون بر اینها، تشکیل لایه‌های نانو اندازه بوروسیلیکاتی در سطح ذرات SiC زیرمیکرونی دیده شده است که به پشبرد فرآیند چگالش از راه سازوکار تفسجوشی در فاز مذاب و فعال ساختن فرآیندهای نفوذی می‌انجامد [۴-۵، ۱۶، ۲۴]. عدد محاسبه شده برای چگالی نسبی این کامپوزیت (۱۰۰ درصد)، با مشاهدات ریزساختاری سازگار است زیرا هیچ گونه تخلخل و حفره مشهودی در تصاویر مربوطه دیده نمی‌شود. در شکل‌های ۵ و ۶، تصاویر میکروسکوپ الکترونی رویشی از سطح پرداخت شده و مقطع شکست کامپوزیت ZSG2.5 نشان داده شده است.

مرزخانه‌های ZrB_2 ، از رشد افراطی دانه‌ها جلوگیری کرده است. از این‌رو، فاز کاربید سیلیسیم، نقش بسیار مثبتی در دستیابی به کامپوزیت‌های پایه دی‌بورید زیرکونیم با ساختار ریزدانه بازی می‌کند. رشد افراطی دانه‌ها در دماهای تفسجوشی بالا محتمل است که مانع از حذف کامل تخلخل‌ها و دستیابی به چگالی نظری می‌شود. از این‌رو، اهمیت بازدارندگی SiC در درشت دانگی ریزساختار کامپوزیت‌های پایه ZrB_2 آشکار است. همچنین گزارش شده است که در صورت اعمال فشار بیرونی به هنگام فرآیند تفسجوشی، فاز سخت‌تر SiC می‌تواند به خرد شدن فاز ZrB_2 به اندازه کوچک‌تر در مراحل آغازین فرآیند تفسجوشی کمک کند. همچنین خوشه‌هایی از نابعجایی‌ها در نزدیکی دانه‌های SiC مشاهده شده است که تغییر شکل مومسان



شکل (۵): تصویر میکروسکوپ الکترونی رویشی از سطح پرداخت شده کامپوزیت ZSG2.5

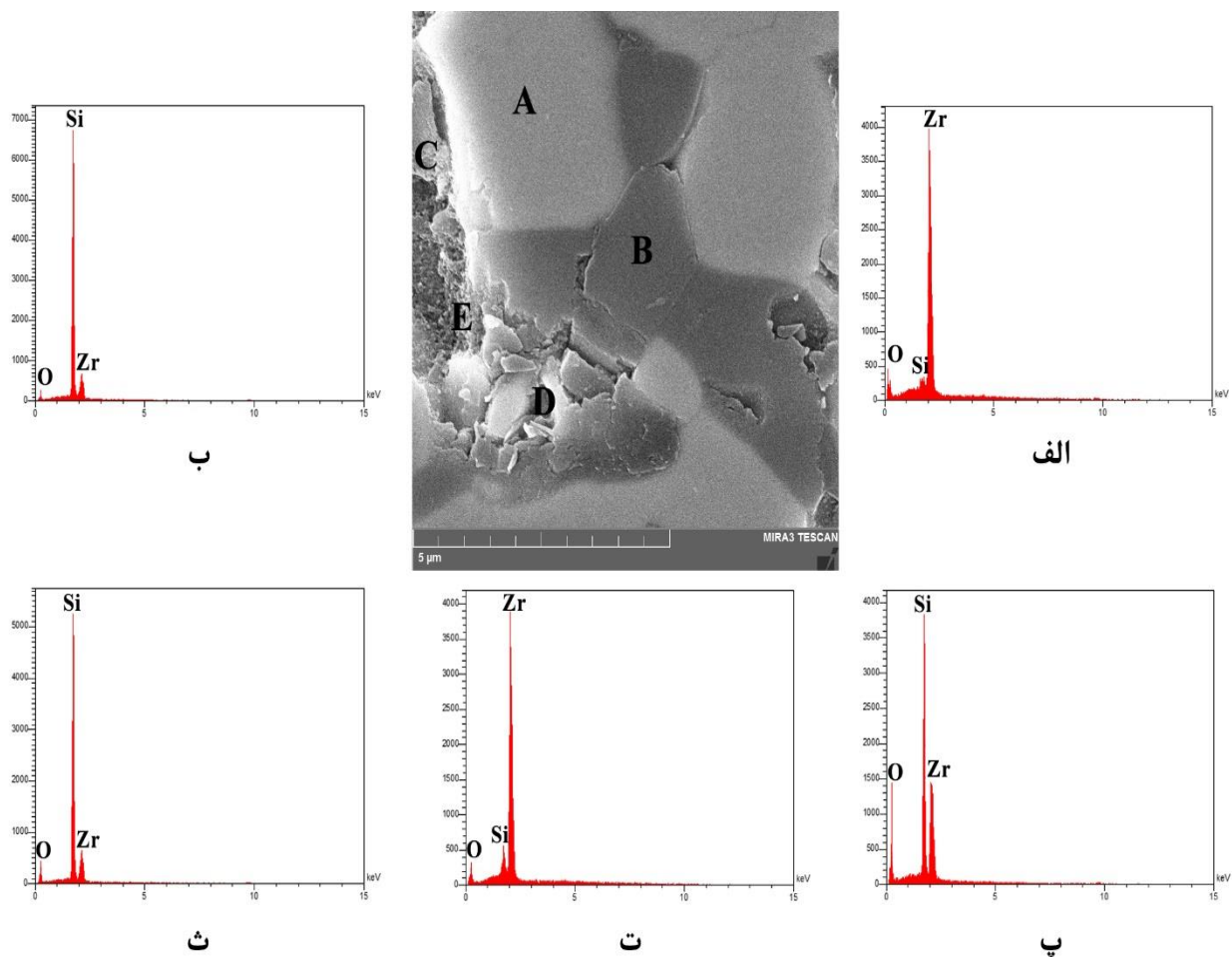


شکل (۶): تصویر میکروسکوپ الکترونی رویشی از سطح مقطع شکست کامپوزیت ZSG2.5

گونه‌ای که محور c ورقه‌های گرافیتی بر راستای اعمال فشار در فرآیند پرس گرم عمود بود.

البته شاهدی اصل و همکارانش [۲۴] چنین جهت گیری ترجیحی را در کامپوزیت مشابه تقویت شده با ورقه‌های گرافیتی در اندازه نانومتر و تولید شده به روش پرس گرم مشاهده نکردند. به نظر می‌رسد هنگامی که اندازه افزودنی گرافیت بزرگ باشد (در ابعاد میکرونی)، جهت گیری آنها در ریزساختار نهایی کامپوزیت متأثر از راستای اعمال فشار بیرونی به هنگام فرآیند تفجوشی باشد. چنان چه این افزودنی اندازه کوچک و نانومقیاس داشته باشد، اثرپذیری چندانی از راستای اعمال فشار نخواهد داشت.

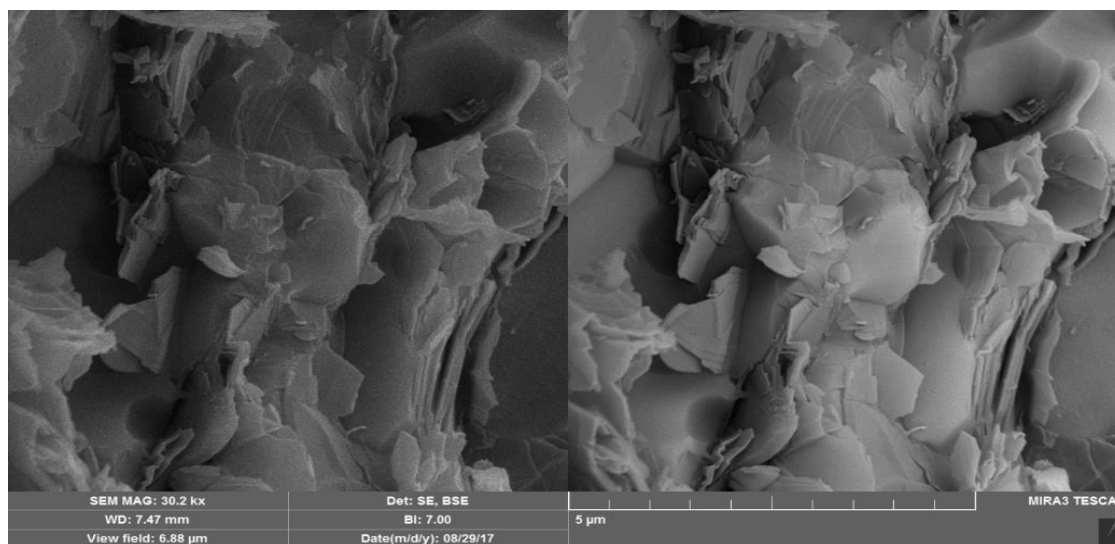
نمونه تقویت شده با SiC و نانو ذرات گرافیت، دارای ریزساختار چگال است. افزوده شدن ۲/۵ درصد وزنی نانو گرافیت به مخلوط پودر در کنار کاربید سیلیسیم، پیشرفت فرآیند تفجوشی را سبب شده است، بی‌آنکه نمونه با رشد افراطی دانه‌ها مواجه شود. در مقطع شکست کامپوزیت (شکل ۶)، بیرون زدن گرافیت‌ها در مرز دانه‌ها دیده می‌شود. به نظر می‌رسد نانو ذرات گرافیت به شکل یکنواخت و با جهت گیری ترجیحی در راستای عمود بر جهت اعمال فشار در ریزساختار کامپوزیت توزیع شده‌اند. وانگ و همکارانش [۲۱] نیز جهت گیری ترجیحی فاز گرافیت در ریزساختار کامپوزیت‌های ZrB₂-SiC تقویت شده با ورقه‌های گرافیتی در اندازه میکرومتر را گزارش کردند، به



شکل (۷): تصویر میکروسکوپ الکترونی رویشی از سطح پرداخت شده کامپوزیت ZrB₂ و آنالیزهای EDS از نقاط مختلف: (الف): آنالیز EDS نقطه A متناظر با فاز ZrB₂, (ب): آنالیز EDS نقطه B متناظر با فاز SiC, (پ): آنالیز EDS نقطه C متناظر با فاز C, (ت): آنالیز EDS نقطه D متناظر با فاز ZrC و (ث): آنالیز EDS نقطه E متناظر با فاز SiC

رویشی از مقطع شکست کامپوزیت ZSG7.5 دیده می‌شود. همان گونه که در این تصویر نشان داده شده است، ورقه‌های گرافیتی به دلیل زیاد شدن مقدار آنها آگلومره شده‌اند و حتی در میانه این ورقه‌ها، اندکی فاصله دیده می‌شود. چه بسا وجود این فضاهای خالی و مناطق کاملاً تفجوشی نشده موجب شده است تا چگالی نسبی این نمونه، اندکی نسبت به نمونه‌های پیشین کاهش یابد. استقرار لایه‌های گرافیتی به صورت ترجیحی و احتمالاً در راستای عمود بر جهت اعمال فشار هنگام تفجوشی در این ریزساختار میکروسکوپی به روشنی مشهود است.

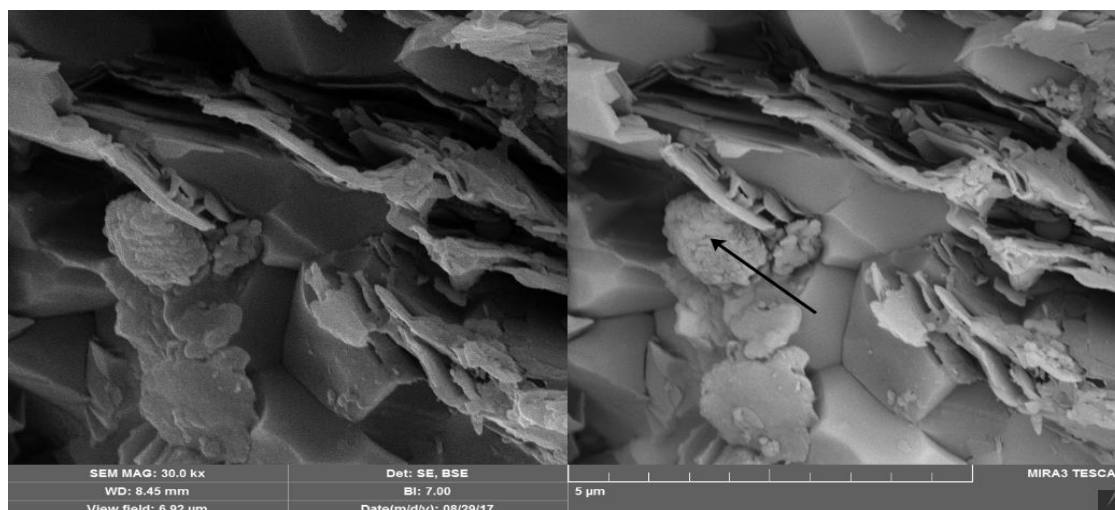
نمادهای «الف» تا «ث» نیز به ترتیب آنالیز EDS از نقاط A، B، C، D و E مشخص شده در شکل مذکور را نشان می‌دهند. دانه‌های روشن A متناظر با فاز ZrB_2 و دانه‌های تیره B متناظر با فاز SiC هستند. نقطه C نیز نمایانگر فاز کربنی یا همان نانوگرافیت واکنش نکرده باقیمانده در ریزساختار است که به دلیل نرم بودن ذاتی به هنگام فرآیند پرداخت تا حدی دچار کندگی شده است. نقطه D نشان دهنده فاز ZrC است که از واکنش افزودنی گرافیت با اکسید سطحی ZrB_2 به وجود آمده است. نقطه E نیز فاز SiC آسیب دیده به هنگام فرآیند پرداخت را نشان می‌دهد. در شکل ۸، تصویر میکروسکوپ الکترونی



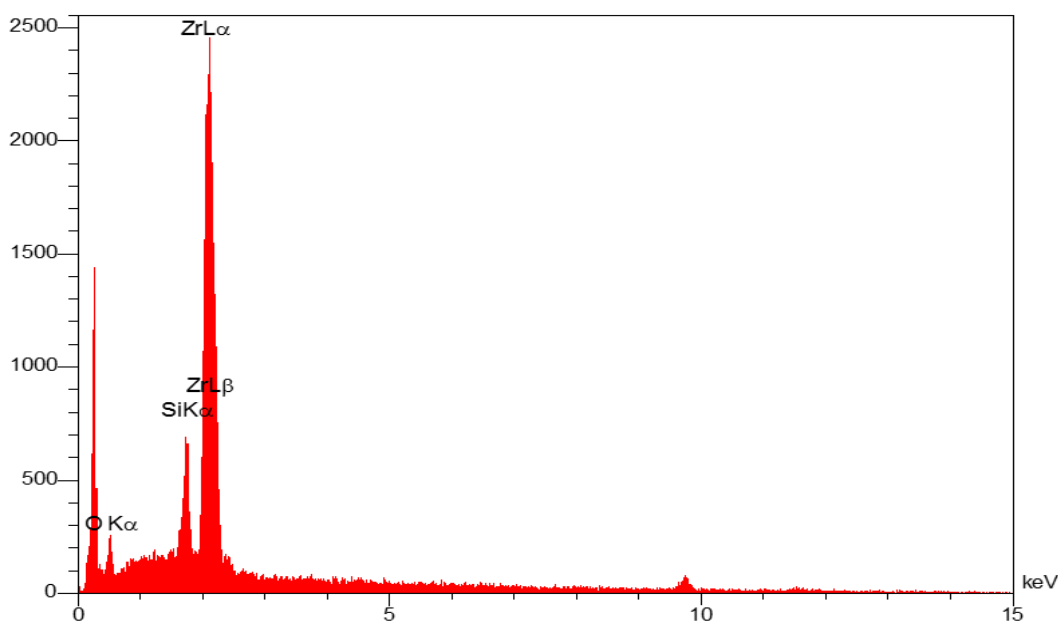
شکل (۸): تصویر میکروسکوپ الکترونی رویشی از سطح مقطع شکست کامپوزیت ZSG7.5

همان ZrC تشکیل شده در پی واکنش نانو گرافیت با ناخالصی‌های اکسیدی سطحی ذرات مواد اولیه هستند که در بخش آتی به تشریح این واکنش‌ها پرداخته خواهد شد.

در شکل ۹، تصویر میکروسکوپ الکترونی رویشی از سطح مقطع شکست کامپوزیت ZSG10 به نمایش درآمده است. این نمونه در مقایسه با سایر نمونه‌های تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای شده در این پژوهش دارای بیشترین مقدار افزودنی نانو گرافیت است. از این رو، میزان آگلومره شدن بیشتری در این نمونه نسبت به نمونه‌های دیگر دیده می‌شود. با نگاهی دقیق‌تر به این ریزساختار، تشکیل یک سری فازهای گل‌کلم‌شکل نیز در این نمونه قابل تشخیص است. آنالیز EDS از این ساختارها (مشخص شده با پیکان در شکل ۹) در شکل ۱۰ نشان داده شده است. این فازها



شکل (۹): تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از سطح مقطع شکست کامپوزیت ZSG10



شکل (۱۰): آنالیز EDS از فازهای گل کلم شکل در سطح مقطع شکست کامپوزیت ZSG10

می‌بخشد. ناخالصی‌های اصلی روی ذرات ZrB_2 زیرکونیا (ZrO_2) و بوریا (B_2O_3) و ناخالصی اکسیدی ذرات عمدتاً سیلیس (SiO_2) است. در دماهای بالا، گرافیت به واسطه واکنش احیایی کربوترمال که برای سنتز ZrB_2 تجاری بکار برده می‌شود با ZrO_2 و B_2O_3 واکنش می‌دهد. در این پژوهش خلاء بالای کوره به هنگام فرآیند تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای، باعث خروج گاز CO حاصل از واکنش (۱) می‌شود که از نظر ترمودینامیکی

۳-۲- رفتار چگالش شدن

برخلاف محدودیت‌های شناخته شده در رفتار چگالش شدن کامپوزیت‌های پایه ZrB_2 [۲۷]، دستیابی به قطعات با چگالی بالا (بالای ۹۷ درصد) با افزودن نانو ورقه‌های گرافیت ممکن است. گرافیت به طور چشمگیری چگالش شدن کامپوزیت‌های ZrB_2 -SiC را مانند سرامیک‌های غیر اکسیدی دیگری نظیر TiB_2 [۲۸-۲۹]، از راه واکنش با ناخالصی‌های اکسیدی بهبود

شده به روش تفجوشی پلاسما جرقه‌ای با افزودن نانورقه‌های گرافیت بررسی شد. بدین منظور کامپوزیت ZrB_2-SiC و کامپوزیت‌های ZrB_2-SiC حاوی نانو ذره‌های گرافیتی به میزان ۲/۵، ۵، ۷/۵ و ۱۰ درصد وزنی در دمای ۱۹۰۰ درجه سانتی‌گراد به مدت زمان ۷ دقیقه با فشار ۴۰ مگاپاسکال با تفجوشی پلاسما جرقه‌ای ساخته شد. یافته‌ها نشان داد که نانو گرافیت از راه واکنش و زدایش ناخالصی‌های اکسیدی و تشکیل فازهای زیرمیکرونی به فرآیند چگال شدن کامپوزیت‌ها کمک می‌کند و بیشینه چگالی در نمونه با ۵ درصد نانو گرافیت به دست آمد (چگالی نسبی ۱۰۰/۶ درصد). با افزایش میزان گرافیت تا ۱۰ درصد وزنی، چگالی نسبی کاهش یافت که به آگلومره شدن گرافیت‌ها و پیدایش فضای خالی میان آنها نسبت داده شد.

۵- پیوست

برای اندازه‌گیری چگالی به روش ارشمیدس، نخست وزن خشک نمونه‌ها اندازه‌گیری می‌شود و سپس نمونه‌ها در آب با آویزان می‌گردد تا وزن غوطه‌وری به دست آید. برای اندازه‌گیری وزن تر، نمونه‌ها در آب مقطر جوشان به مدت سه ساعت آویزان می‌شوند، سپس با یک اسفنج نمناک سطح آنها خشک و توزین می‌شوند. چگالی حجمی (ρ_b) و چگالی نسبی (R_d) نمونه‌های کامپوزیتی به ترتیب از رابطه‌های (۳) و (۴) به دست می‌آیند.

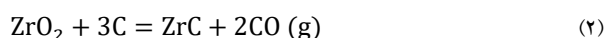
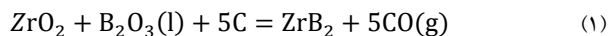
$$\rho_b = \frac{m_1}{m_3 - m_2} \times \rho_i \quad (3)$$

$$R_d(\%) = \frac{\rho_i}{\rho_{th}} \times 100 \quad (4)$$

که در این رابطه‌ها، ρ_i چگالی مایع غوطه‌ور کننده (برای آب مقطر برابر ۱ گرم بر سانتی‌متر مکعب)، m_1 وزن خشک، m_2 وزن غوطه‌وری و m_3 وزن تر نمونه است.

چگالی نمونه‌های کامپوزیتی بر پایه استاندارد ملی ایران به شماره ۹۱۰۷ (چاپ یکم) مورد بررسی قرار گرفت. چگالی نظری (ρ_{th}) کامپوزیت‌ها را می‌توان با قانون مخلوط‌ها (رابطه ۵)

به پیشرفت واکنش تولید ZrB_2 می‌انجامد. در اثر این واکنش ZrO_2 و B_2O_3 موجود روی سطح ZrB_2 به ذرات ZrB_2 بسیار ریز و گاز CO تبدیل می‌شود. با افزایش دما تا ۱۴۵۰ درجه سانتی‌گراد و خلاء بالا B_2O_3 مایع تبخیر شده [۳۰] که طبق استوکیومتری واکنش (۱) باعث باقی ماندن ZrO_2 در سامانه می‌شود و ZrO_2 باقی‌مانده طبق واکنش (۲) با گرافیت وارد واکنش می‌شود و به تولید کاربرد زیرکونیم (ZrC) می‌انجامد.



افزایش چگالی از ۱۰۰ به ۱۰۰/۶ (به ترتیب برای کامپوزیت‌های دارای ۰ و ۵ درصد گرافیت) به زدایش اکسیدهای سطحی در اثر واکنش این اکسیدها با گرافیت نسبت داده می‌شود [۲۹، ۳۱]. افزون بر این، ذرات بسیار ریز ZrB_2 و ZrC تشکیل شده به صورت درجا بر روی سطح ذرات مواد اولیه، تفجوشی‌پذیری بالایی دارند که نیروی محرکه بیشتری نیز برای فرآیند تفجوشی فراهم می‌آورد. با این حال، چگالی نسبی نمونه‌های کامپوزیتی ZrB_2-SiC با افزایش مقدار نانو ورقه‌های گرافیت به بیش از ۵ درصد کاهش می‌یابد. همان‌طور که پیشتر نیز بیان شد، با توجه به ریزساختارهای نشان داده به نظر می‌رسد که با افزایش میزان نانوگرافیت، لایه‌های گرافیتی روی هم انباشته و آگلومره می‌شوند و در میان آنها فضاهای خالی به وجود می‌آید که به کاهش چگالی می‌انجامد. اکتیویته و سطح ویژه نانو ورقه‌های گرافیتی تمایل به آگلومره شدن را بیشتر می‌کند و بنابراین تخلخل‌ها در شبکه‌های آگلومره شده افزایش می‌یابد. با افزایش میزان گرافیت‌ها، شمار عیوب شبکه همچون ریزترک‌ها نیز افزایش می‌یابد که این نقص‌ها نیز دلیل دیگری برای کاهش چگالی است.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، رفتار چگالش کامپوزیت‌های ZrB_2-SiC ساخته

- [6] F. Monteverde & A. Bellosi, "Development and characterization of metal-diboride-based composites toughened with ultra-fine SiC particulates", *Solid State Sciences*, Vol. 7, No. 5, pp. 622-630, 2005.
- [7] W. C. Tripp, H. H. Davis & H. C. Graham, "Effect of a SiC addition on the oxidation of ZrB₂", *American Ceramic Society Bulletin*, Vol. 52, No. 8, pp. 612-616, 1973.
- [8] M. Shahedi Asl, M. Ghassemi Kakroudi, A. Farzaneh & B. Nayebi, "Influence of nano-SiC participation on densification and mechanical properties of ZrB₂", in *Proceedings of the 10th Nanoscience and Nanotechnology Conference of Turkey (NanoTR10)*, Istanbul, 2014.
- [9] H. Wang, C. Wang, X. Yao & D. Fang, "Processing and Mechanical Properties of Zirconium Diboride-Based Ceramics Prepared by Spark Plasma Sintering", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 90, No. 7, pp. 1992-1997, 2007.
- [10] F. Guillard, A. Allemand, J. D. Lulewicz & J. Galy, "Densification of SiC by SPS-effects of time, temperature and pressure", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 27, pp. 2725-2728, 2007.
- [11] Z. Balak, M. Shahedi Asl, M. Azizieh, H. Kafashan & R. Hayati, "Effect of different additives and open porosity on fracture toughness of ZrB₂-SiC-based composites prepared by SPS", *Ceramamic International*, Vol. 43, No. 2, pp. 2209-2220, 2017.
- [12] M. Shahedi Asl, Z. Ahmadi, S. Parvizi, Z. Balak & I. Farahbakhsh, "Contribution of SiC particle size and spark plasma sintering conditions on grain growth and hardness of TiB₂ composites", *Ceramics International*, 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.121>.
- [13] 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*, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.0>.

بر آورد کرد.

$$\rho_{th} = \sum_{i=1}^n V_i \rho_i = V_{ZrB_2} \rho_{ZrB_2} + V_{SiC} \rho_{SiC} + V_C \rho_C \quad (5)$$

که در آن، ρ_i چگالی نظری فاز سازنده i ، V_i کسر حجمی فاز i و n شمار فازهای سازنده کامپوزیت است. از این رو، با داشتن ترکیب کامپوزیت و چگالی اجزای سازنده آن، چگالی نظری کامپوزیت به دست می آید.

۶- تقدیر و تشکر

این پژوهش با حمایت مالی دانشگاه تربیت دبیر شهید رجایی طبق قرارداد شماره ۶۹۲۲ مورخ ۹۶/۴/۳ به انجام رسیده است.

۷- مراجع

- [1] S. Q. Guo, "Densification of ZrB₂-based composites and their mechanical and physical properties: A review", *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 29, No. 6, pp. 995-1011, 2009.
- [2] M. Shahedi Asl, M. Ghassemi Kakroudi & B. Nayebi, "A fractographical approach to the sintering process in porous ZrB₂-B₄C binary composites", *Ceram. Int*, Vol. 41, pp. 379-387, 2015.
- [3] M. Jaber Zamharir, M. Shahedi Asl, N. Pourmohammadi Vafa & M. Ghassemi Kakroudi, "Significance of hot pressing parameters and reinforcement size on densification behavior of ZrB₂-25 vol% SiC UHTCs", *Ceramics International*, Vol. 41, pp. 6439-6447, 2015.
- [4] M. Shahedi Asl, M. Ghassemi Kakroudi & S. Noori, "Hardness and toughness of hot pressed ZrB₂-SiC composites consolidated under relatively low pressure", *J. Alloy. Compd.*, Vol. 679, pp. 481-487, 2015.
- [5] M. Shahedi Asl & 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, No. 1, pp. 14-21, 2015.

- [23] Z. Wang, C. Hong, X. Zhang, X. Sun & J. Han, "Microstructure and thermal shock behavior of ZrB₂-SiC-graphite composite", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 113, pp. 338-341, 2009.
- [24] M. Shahedi Asl, M. Ghassemi Kakroudi, R. Abedi Kondolaji & H. Nasiri, "Influence of graphite nano-flakes on densification and mechanical properties of hot-pressed ZrB₂-SiC composite", *Ceram. Int.*, Vol. 41, pp. 5843-5851, 2015.
- [۲۵] ن. احمدی، ح. بهاروندی و ن. احسانی قمیشلونی، "بررسی تاثیر نانوکاربیدبور بر خواص مکانیکی کامپوزیت B4C-5% vol TiB2 به روش زینتر بدون فشار"، فصلنامه علمی پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۰، شماره ۳، ص ۱۳۵-۱۴۲، ۱۳۹۵.
- [26] Y. Hou, P. Hu, X. Zhang & K. Gui, "Effects of graphite flake diameter on mechanical properties and thermal shock behavior of ZrB₂-NanoSiC-graphite ceramics", *Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 41, pp. 133-137, 2013.
- [27] S. Zhu, W. G. Fahrenholtz, G. E. Hilmas & Sh. C. Zhang, "Pressureless sintering of carbon-coated zirconium diboride powders", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 459, No. 1-2, pp. 167-171, 2007.
- [28] S. K. Mishra & L. C. Pathak, "Effect of carbon and titanium carbide on sintering behaviour of zirconium diboride", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 465, pp. 547-555, 2008.
- [29] S. Baik & P. F. Becher, "Effect of oxygen contamination of densification of TiB₂", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 70, pp. 527-530, 1987.
- [30] W. Fahrenholtz, "The ZrB₂ volatility diagram", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 88, No. 12, pp. 3509-3512, 2005.
- [31] H. Lee & R. F. Speyer, "Pressureless sintering of boron carbide", *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 86, pp. 1468-1473, 2003.
- [14] Balbo & D. Sciti, "Spark plasma sintering and hot pressing of ZrB₂-MoSi₂ ultra-high-temperature ceramics", *Materials Science and Engineering A*, Vol. 475, pp. 108-112, 2008.
- [15] M. Shahedi Asl, B. Nayebi, Z. Ahmadi, P. Pirmohammadi & M. Ghassemi Kakroudi, "Fractographical characterization of hot pressed and pressureless sintered SiAlONdoped ZrB₂-SiC composites", *Materials Characterization*, Vol. 102, pp. 137-145, 2015.
- [16] M. Shahedi Asl, F. Golmohammadi, M. Ghassemi Kakroudi & M. Shokouhimehr, "Synergetic effects of SiC and CsF in ZrB₂-based ceramic composites. Part I: densification behavior", *Ceramics International*, Vol. 42, No. 3, pp. 4498-4506, 2016.
- [17] W. Zhi, W. Zhanjun & Sh. Guodong, "Fabrication, mechanical properties and thermal shock resistance of a ZrB₂-graphite ceramic", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 29, pp. 351-355, 2011.
- [۱۸] ج. پوراسد، ن. احسانی و س.ع. خلیفه سلطانی، "نقش پایه گرافیتی بر تشکیل ساختار گرادیان ترکیبی C/SiC طی فرآیند زینتر سماتاسیون توده‌ای"، فصلنامه علمی پژوهشی فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، دوره ۱۰، شماره ۱، ص ۹۱-۹۸، ۱۳۹۵.
- [19] S. Blazewicz, J. Blocki, J. Chlopek & J. Godelwski, "Thin C/C composite shells for high energy physics: Manufacture and properties", *Carbon*, Vol. 34, No. 11, pp. 1393-1399, 1996.
- [20] 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*, Vol. 62, pp. 4360-4362, 2008.
- [21] Z. Wang, S. Wang, X. Zhang, P. Hu & C. Hong, "Effect of graphite flake on microstructure as well as mechanical properties and thermal shock resistance of ZrB₂-SiC", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 484, pp. 390-394, 2009.
- [22] S. Zhou, Z. Wang & W. Zhang, "Effect of graphite flake orientation on microstructure and mechanical properties of ZrB₂-SiC-graphite composite", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 485, pp. 181-185, 2009.

Effect of nano-graphite addition on the densification of ZrB₂-SiC composites fabricated by spark plasma sintering

Zohre Ahmadi¹, Mehran Jaber Zamharir¹, Mehdi Shahedi Asl², Soroush Parvizi^{3,*}

1- Ph.D. Student, Materials and Energy Research Center (Merc), Karaj, Iran

2- Assistant Professor, Department of Mechanical Engineering, University of Mohaghegh Ardabili, Ardabil, Iran

3- Assistant Professor, Department of Materials Engineering and New Technologies, Shahid Rajaei Teacher Training University (SRTTU), Tehran, Iran

*Corresponding author: parvizi@sru.ac.ir

Abstract

Ultrahigh temperature ZrB₂-25 vol% SiC composites reinforced with different amount of nano-graphite (0, 2.5, 5, 7.5 and 10 wt%) were fabricated by spark plasma sintering process. The effect of graphite nano-flake on the densification behavior of the mentioned composites were investigated. Spark plasma sintering was carried out at a temperature of 1900 °C for a dwell time of 7 min under an applied pressure of 40 MPa. A fully dense ZrB₂-SiC composite (with relative density of 100.6%) was obtained by the addition of 5 wt% nano-graphite. However, the relative densities of graphite-free and 10 wt% nano-graphite reinforced composites were measured 100% and 98.3%, respectively. Elimination of oxide impurities through the chemical reactions with graphite as well as formation of sub-micron phases caused to an enhancement in the densification. In addition, the in-situ formed ZrC phase was one of the reasons behind the increasing of relative density.

Keywords: Spark Plasma Sintering, Ultrahigh Temperature Composites, Densification Behavior, Nano-Graphite.

Journal homepage: ma.iaumajlesi.ac.ir

Please cite this article using:

Zohre Ahmadi, Mehran Jaber Zamharir, Mehdi Shahedi Asl, Soroush Parvizi, Effect of nano-graphite addition on the densification of ZrB₂-SiC composites fabricated by spark plasma sintering, in Persian, New Process in Material Engineering, 2019, 12(4), 53-65.