

بررسی مقاومت به اکسیداسیون کامپوزیت چهار جزئی $\text{HfB}_2\text{-HfC-TiC-B}_4\text{C}$

پریسا چناری^۱، زهره بلک^{۲*} و وحیده شاهدی فر^۲

^۱ دانشجوی دکتری، گروه مهندسی مواد، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

^۲ دانشیار، گروه مهندسی مواد، واحد اهواز، دانشگاه آزاد اسلامی، اهواز، ایران

^۳ استادیار، گروه مهندسی و علم مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه ارومیه، ارومیه، ایران

نویسنده مسئول: زهره بلک، ایمیل: zbalak1983@gmail.com

چکیده

در این پژوهش به بررسی مقاومت به اکسایش کامپوزیت‌های چهار جزئی $\text{HfB}_2\text{-HfC-TiC-B}_4\text{C}$ با نسبت مولی برابر (۱:۱:۱:۱) و نسبت ۷:۱:۱:۱ با دو درصد وزنی نایوبیوم و بدون آن پرداخته شده است. برای این منظور چهار کامپوزیت $70\text{HfB}_2\text{-HfC-TiC-B}_4\text{C}$ ، $70\text{HfB}_2\text{-HfC-TiC-B}_4\text{C/Nb}$ و $25\text{HfB}_2\text{-HfC-TiC-B}_4\text{C/Nb}$ به روش پلاسمای جرقه‌ای در دمای 2000°C ، زمان نگهداری ۲۵ دقیقه و فشار ۳۵ مگاپاسکال تفجوشی شدند. بررسی مقاومت به اکسایش نمونه‌ها در دمای 1200°C و زمان ماندگاری ۲۰ دقیقه، به روش TG و DTA همزمان انجام شد. شناسایی فاز و بررسی‌های ریزساختاری به ترتیب با روش‌های تفرق اشعه X (XRD) و میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) انجام شد. نتایج نشان داد که پوسته اکسیدی تشکیل شده در تمامی نمونه‌ها HfO_2 می‌باشد. مشخص شد که نمونه‌های با نسبت مولی برابر دارای مقاومت به اکسایش بالاتری نسبت به نمونه‌های با نسبت ۷:۱:۱:۱ می‌باشند. حضور نایوبیوم نیز سبب تشکیل پوسته اکسیدی چگال‌تر در مقایسه با نمونه بدون نایوبیوم شده و از این رو مقاومت به اکسایش را بهبود می‌بخشد.

کلیدواژه: مقاومت به اکسایش، آنالیز حرارتی همزمان، سرامیک‌های فوق دما بالا، تفجوشی پلاسمای جرقه‌ای

Investigation of oxidation resistance of the $\text{HfB}_2\text{-HfC-TiC-B}_4\text{C}$ quaternary composite

Parisa Chenari¹, Zohre Balak^{1*}, Vahideh shahedifar²

¹ Department of Materials Science and Engineering, Ahvaz Branch, Islamic Azad University, Ahvaz, Iran

² Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Urmia University, Urmia, Iran

Corresponding Author: Z. Balak, Email address: zbalak1983@gmail.com

In this research, the oxidation resistance of $\text{HfB}_2\text{-HfC-TiC-B}_4\text{C}$ four-component composites with equal ratio (1:1:1:1) and 7:1:1:1 ratio with 2 wt% niobium and without it has been investigated. For this purpose, four composites $70\text{HfB}_2\text{-HfC-TiC-B}_4\text{C}$, $70\text{HfB}_2\text{-HfC-TiC-B}_4\text{C/Nb}$, $25\text{HfB}_2\text{-HfC-TiC-B}_4\text{C/Nb}$, and $25\text{HfB}_2\text{-HfC-TiC-B}_4\text{C/Nb}$ were sintered by the spark plasma (SPS) method at a temperature of 2000°C , holding time of 25 min, under the pressure of 35 MPa. The oxidation resistance of the samples was investigated simultaneously at 1200°C and 20 min holding time by Thermo-gravimetric analysis (TG) and DTA methods. Phase identification and

microstructural investigations were done using X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) methods. The results showed that the oxide scale formed in all samples is the HfO_2 phase. It was found that samples with an equal ratio (1:1:1:1) have higher oxidation resistance than samples with a 7:1:1:1 ratio. The presence of niobium also causes the formation of a denser oxide shell rather than without niobium, and thus improves oxidation resistance.

۱- مقدمه

ترکیب‌هایی چون دی‌بوراید‌ها، کاربیدها و نیتريد‌های فلزات واسطه گروه چهارم و پنجم جدول تناوبی که دمای ذوب بالای 3000°C دارند، با نام سرامیک‌های فوق دما بالا (UHTCs) شناخته می‌شوند. در میان خانواده سرامیک‌های فوق دما بالا، دی‌بوراید‌هایی مانند زیرکونیم دی‌بوراید (ZrB_2) و هافنیوم دی‌بوراید (HfB_2) دارای ترکیب منحصر به فردی از خواص مکانیکی و فیزیکی شامل نقطه ذوب بالا (دمای ذوب بالای 3000°C)، هدایت الکتریکی و حرارتی زیاد، خنثایی شیمیایی در مقابل فلزات مذاب و مقاومت به شوک حرارتی بالا می‌باشند. از این رو گزینه‌های جذاب‌تری برای کاربردهای سازه‌ای دما بالا در دماهای بالاتر یا مساوی 2000°C هستند [۱-۳]. از بین دی‌بوراید‌های فلزات انتقالی، HfB_2 و ZrB_2 به عنوان مناسب‌ترین کاندیدها برای کاربردهای دما بالا مانند کلاهک موشک، لبه‌های هدایت کننده تیز^۱، تیغه‌ها و اهداف مشابه برای استفاده در جنگنده‌های سریع یا نسل‌های آینده آنها شناسایی شده‌اند [۳-۵]. پیوندهای کوالانسی قوی علت ایجاد نقطه ذوب بالا، مدول و سختی زیاد UHTC هاست. انرژی‌های آزاد منفی و با مقدار قدر مطلق بزرگ، همچنین موجب می‌شود تا پایداری شیمیایی و گرمایی HUTC ها، تحت بسیاری از شرایط محیطی افزایش یابد.

مقاومت به اکسایش نسبتاً خوب ترکیبات دیرگداز دی‌بورایدی، در مقایسه با سایر ترکیبات بین فلزی دیرگداز در بسیاری از تحقیقات مورد توجه قرار گرفته است. مطالعات قبلی نشان می‌دهد که اکسایش هم دمای ZrB_2 بین 800°C و 1100°C نشان دهنده تشکیل ZrO_2 و یک لایه محافظ بیرونی B_2O_3 (مابع) است که نفوذ آنیون‌های اکسیژن به داخل را محدود می‌کند. البته در دماهای بیش از 1100°C ، فشار بخار B_2O_3 به سرعت افزایش یافته و سبب تبخیر آن و تسریع نرخ اکسایش ZrB_2 و HfB_2 می‌شود. از آن جایی که ZrO_2 و HfO_2 نیمه هادی‌های آنیونی ناکارا با تهی جاهای اکسیژنی هستند، نفوذ آنیون‌های اکسیژنی در این اکسیدها می‌تواند قابل توجه و مهم باشد. از این رو، ZrB_2 و HfB_2 به صورت تک جزء برای کاربردهای دما بالا در سیستم‌های احتراق هواپیما به دلیل مقاومت به اکسایش نسبتاً کم آنها، مناسب نیستند. تقویت این سرامیک‌ها با B_4C [۶]، TiC [۷]، HfC [۸] و SiC [۹] مقاومت به اکسایش و خواص مکانیکی آنها را به طور قابل توجهی بهبود می‌دهد. حضور تقویت کننده SiC در کامپوزیت‌های سرامیکی پایه HfB_2 سبب کاهش نرخ اکسایش آن می‌شود. این امر در اثر تشکیل پوسته شیشه‌ای $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ رخ می‌دهد که در مقایسه با B_2O_3 تنها، ویسکوزتر و پایدارتر بوده و فشار بخار کمتری دارد [۱۰-۱۲]. نفوذ اکسیژن در این پوسته آمورف غنی از سیلیکا، به دلیل ویسکوزیته بالای آن، کم بوده و تا حداقل دمای 1600°C در محیط‌های اکسیدکننده مقاوم می‌باشد [۱۳، ۱۴]. یک مزیت دیگر این پوسته، سیالیت کافی آن برای پر کردن خلل و فرج‌ها یا ناپیوستگی‌ها (فضاهای خالی) موجود در بدنه ZrO_2 و HfO_2 و در نتیجه پوشش کامل سطح نمونه به دلیل قابلیت ترشوندگی عالی آن می‌باشد [۱۵، ۱۶]. نفوذ اکسیژن حل شده در امتداد $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ نیمه جامد موجود در ZrO_2 یا HfO_2 متخلخل و محصولات اکسایش، به عنوان مرحله محدود کننده اکسایش تا دمای 1400°C پیشنهاد

¹ Sharp leading edges

شده است. در کامپوزیت‌های $\text{HfB}_2\text{-SiC}$ ، آزدسازی محصولات فرار نقش مهمی را تا دمای 1350°C دارد، در حالی که تقویت کننده SiC در دماهای بیش از 1400°C مفید می‌باشد [۱۷].

با توجه به اینکه از سویی دی‌بوراید‌های فلزات واسطه همچون HfB_2 انتخاب جذابی برای کاربردهای بسیار دما بالا هستند و از سویی دیگر کاربردهای آنها دارای نقطه ذوب بسیار بالا (حدود 3900°C) می‌باشند، در این پژوهش به بررسی مقاومت به اکسایش کامپوزیت بورایدی-کاربیدی چهار جزئی $\text{HfB}_2\text{-HfC-TiC-B}_4\text{C}$ با و بدون حضور افزودنی نایوبیوم پرداخته شده است. برای این منظور چهار کامپوزیت با نسبت‌های مولی $1:1:1:1$ و $7:1:1:1$ با افزودن ۲ درصد وزنی نایوبیوم و بدون افزودن آن به روش پلاسمای جرقه ای تفجوشی شدند. از آنجا که یکی از روش‌های ارزیابی مقاومت به اکسایش سرامیک‌ها، اندازه‌گیری تغییرات وزن آنها است، مقاومت به اکسایش نمونه‌های تفجوشی شده به روش گرمایزن سنجی (TGA^2) و آنالیز افتراق دمایی (DTA^3) همزمان، تا دمای 1200°C مورد ارزیابی قرار گرفت.

براساس اطلاعات نویسندگان این کامپوزیت چهار جزئی برای اولین بار ساخته شده و مقاومت به اکسایش آن مورد ارزیابی قرار گرفته‌است.

۲- فعالیت‌های تجربی

برای انجام این پژوهش، ابتدا پودرهای اولیه HfB_2 (با میانگین اندازه ذرات ۱ میکرومتر)، HfC (با اندازه ذرات کوچکتر از ۱ میکرومتر)، TiC (با اندازه ذرات کوچکتر از ۱۰ میکرومتر)، و B_4C (با میانگین اندازه ذرات ۱۰ میکرومتر) و Nb (با اندازه ذرات ۱۵ میکرومتر) تهیه شدند. جزئیات بیشتر در مورد مواد اولیه در مقاله قبلی نویسندگان ارائه شده است [۱۸]. سپس چهار کامپوزیت با ترکیب شیمیایی $70\text{ vol\% HfB}_2\text{-}10\text{ vol\% HfC-TiC-}10\text{ vol\% B}_4\text{C}$ ، $25\text{ vol\% HfB}_2\text{-}25\text{ vol\% HfC-TiC-}25\text{ vol\% B}_4\text{C}$ ، $70\text{ vol\% HfB}_2\text{-}10\text{ vol\% HfC-TiC-}10\text{ vol\% B}_4\text{C}$ با ۲ درصد وزنی نایوبیوم و $25\text{ vol\% HfB}_2\text{-}25\text{ vol\% HfC-TiC-}25\text{ vol\% B}_4\text{C}$ با ۲ درصد وزنی نایوبیوم به روش پلاسمای جرقه‌ای تفجوشی شدند و به ترتیب به نام‌های 7HHTB، HHTB و 7HHTB/Nb نامگذاری شدند (جدول ۱). پس از توزین پودرهای اولیه، فرآیند آسیاکاری به مدت سه ساعت در آسیای پرانرژی سیاره‌ای با محفظه و گلوله‌های از جنس کاربید تنگستن به صورت تر انجام شد. برای خشک کردن مخلوط پودری، دوغاب حاصل به مدت ۱۲ ساعت در خشک‌کن در دمای 80°C قرار گرفت. فرآیند تفجوشی نمونه‌ها با استفاده از روش پلاسمای جرقه ای در دمای 2000°C ، مدت زمان ماندگاری ۲۰ دقیقه و تحت فشار ۴۰ مگاپاسکال در قالب گرافیتی به قطر ۱۵ میلیمتر انجام شد. سپس برای ارزیابی‌های ریزساختاری و مقاومت به اکسایش، نمونه‌ها توسط سیم برش داده شدند. چگالی نسبی نمونه‌ها به روش ارشمیدس اندازه‌گیری شد. برای محاسبه چگالی تئوری نمونه‌ها با استفاده از چگالی تئوری هر فاز که در جدول (۱) ارائه شده است (اعداد چگالی تئوری از نرم افزار HSC استخراج شده است) و قانون اختلاط کامپوزیت‌ها، چگالی تئوری هر کامپوزیت محاسبه شد. سپس با تقسیم کردن چگالی بالک (که با استفاده از روش ارشمیدس به دست آمده است) بر چگالی تئوری، چگالی

² Thermogravimetric analysis

³ Differential thermal analysis

نسبی به دست آمد. برای ارزیابی رفتار حرارتی نمونه‌ها، از آنالیز حرارتی همزمان (STA^۴) شامل آزمون‌های گرموزن سنجی و افتراق دمایی در اتمسفر هوا با نرخ جریان ۱۰ ml/min استفاده شد. به این منظور نمونه‌ها از ۵۰ تا ۱۲۰۰ °C با سرعت گرمادهی °C/min ۱۵ گرما داده شده و در ادامه در دمای نهایی به مدت ۲۰ دقیقه نگه داشته شدند. همچنین ریزساختار نمونه‌ها قبل و پس از اکسید شدن با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مطالعه شدند. به علاوه، برای شناسایی فازهای اکسیدی تشکیل شده از آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) استفاده شد. پیش‌بینی و احتمال انجام واکنش‌های ترمودینامیکی نیز توسط نرم افزار HSC بررسی شد.

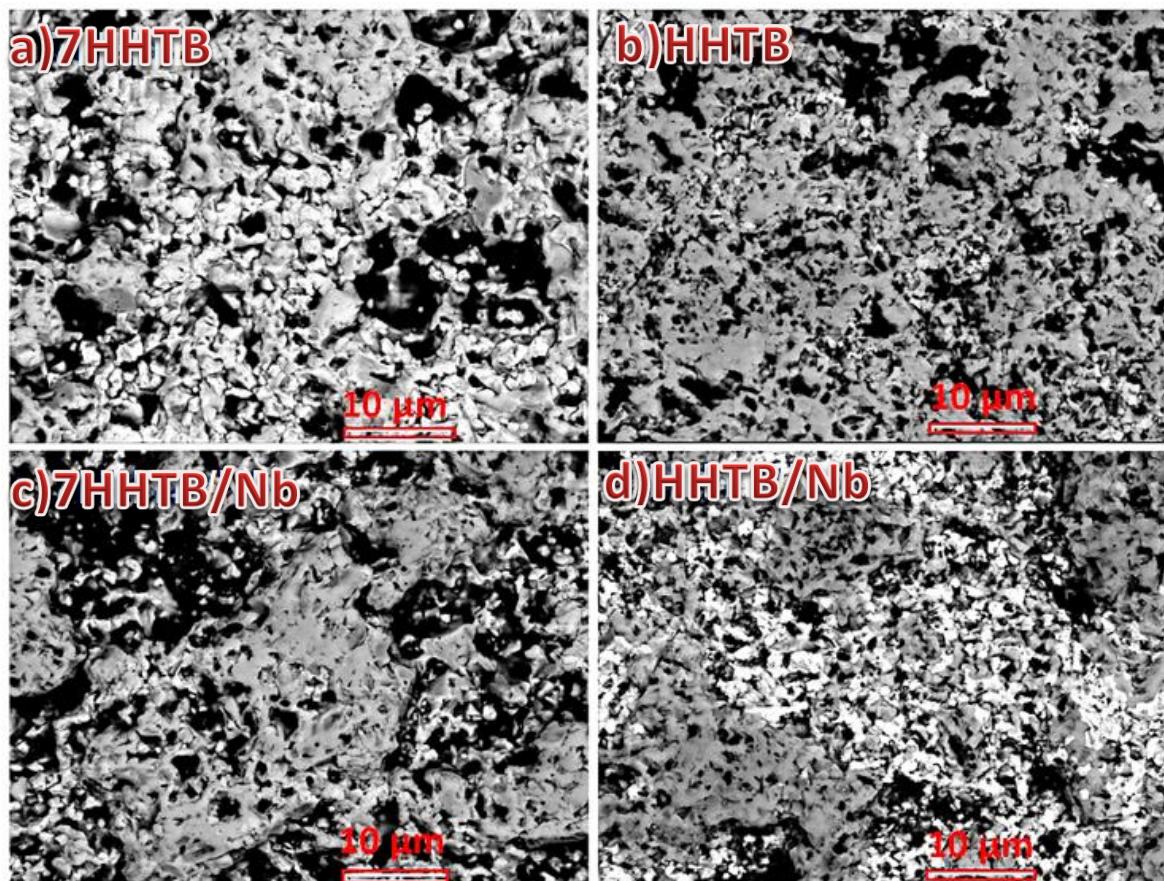
جدول ۱: کدگذاری نمونه‌ها براساس ترکیب شیمیایی

کد نمونه	ترکیب شیمیایی	چگالی تئوری فازها (g/cm ³)
HHTB	25 vol% HfB ₂ -25 vol% HfC-25 vol% TiC-25 vol% B ₄ C	HfB ₂ : ۱۰/۵
7HHTB	70 vol% HfB ₂ -10 vol% HfC-10 vol% TiC-10 vol% B ₄ C	HfC : ۱۲/۲
HHTB/Nb	25 vol% HfB ₂ -25 vol% HfC-25 vol% TiC-25 vol% B ₄ C-2 wt% Nb	TiC : ۴/۹۳
7HHTB/Nb	70 vol% HfB ₂ -10 vol% HfC-10 vol% TiC-10 vol% B ₄ C-2wt%Nb	B ₄ C : ۲/۵

۳- نتایج و بحث

در شکل ۱ ریزساختار تمامی نمونه‌های کامپوزیتی پس از فرآیند تفجوشی نشان داده شده است. مقادیر چگالی نسبی نمونه‌ها به روش ارشمیدس محاسبه و در جدول ۲ آورده شد. همانطور که مشاهده می‌شود نمونه HHTB/Nb نسبت به سایر کامپوزیت‌ها دارای ریزساختار متراکم‌تری بوده که با مقادیر چگالی نسبی به دست آمده برای آن همخوانی دارد (جدول ۲).

⁴ Simultaneous thermal analysis

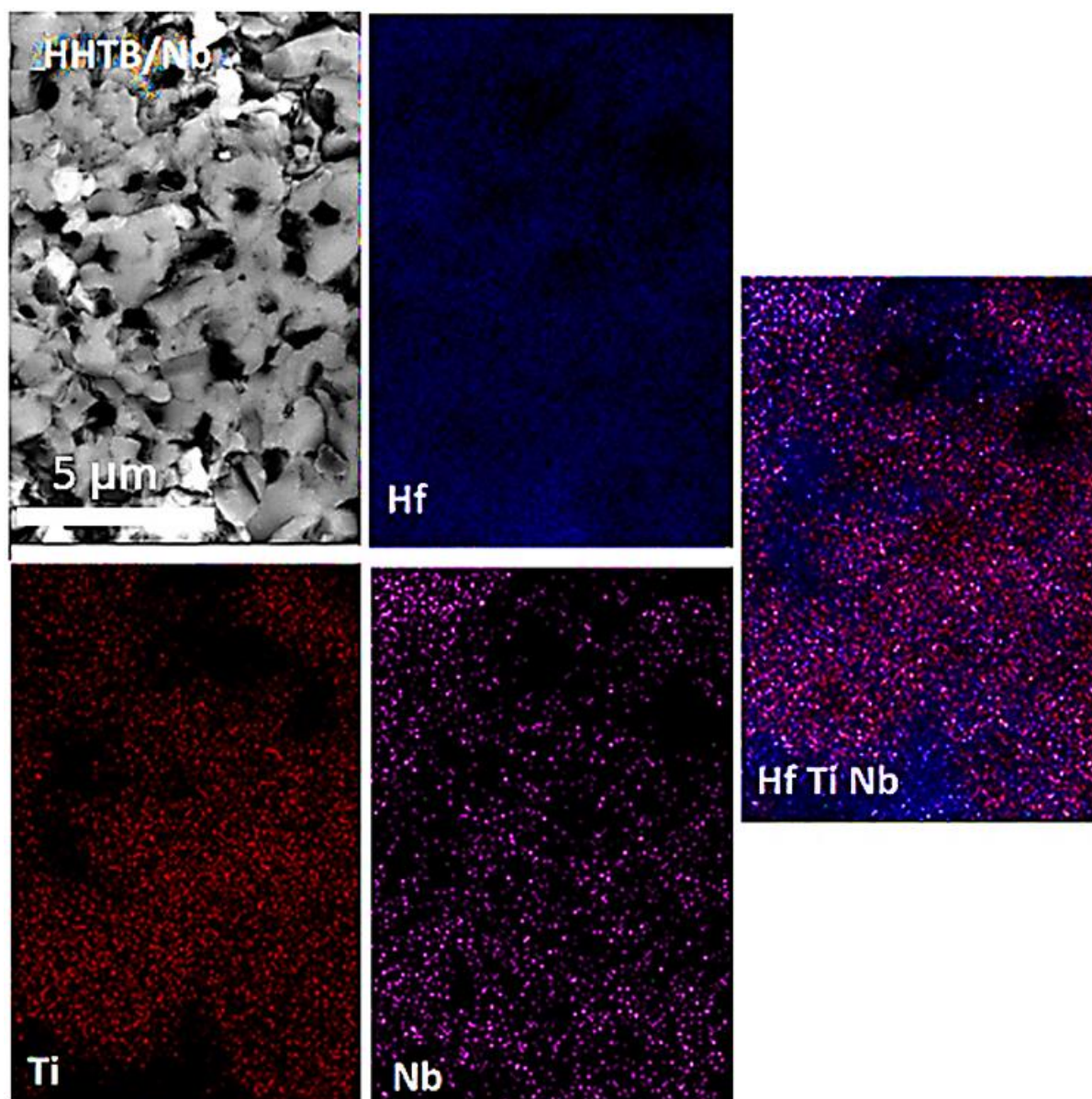


شکل ۱: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی از ریزساختار نمونه‌های کامپوزیتی تفجوشی شده در 2000°C

جدول ۲: مقدار چگالی نسبی نمونه‌های تفجوشی شده در 2000°C

نمونه	7HHTB	HHTB	7HHTB/Nb	HHTB/Nb
چگالی نسبی (/.)	97.1 ± 0.3	97.7 ± 0.5	98.8 ± 0.5	99.2 ± 0.4

در شکل ۲ نیز تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه HHTB/Nb به همراه نقشه توزیع عنصری عناصر هانیوم، تیتانیوم، نایوبیوم و مخلوط آنها ارائه شده است. به وضوح مشاهده می‌شود که عناصر تیتانیوم و هانیوم در ساختار بلوری یکدیگر نفوذ کرده و تشکیل محلول جامد داده‌اند.



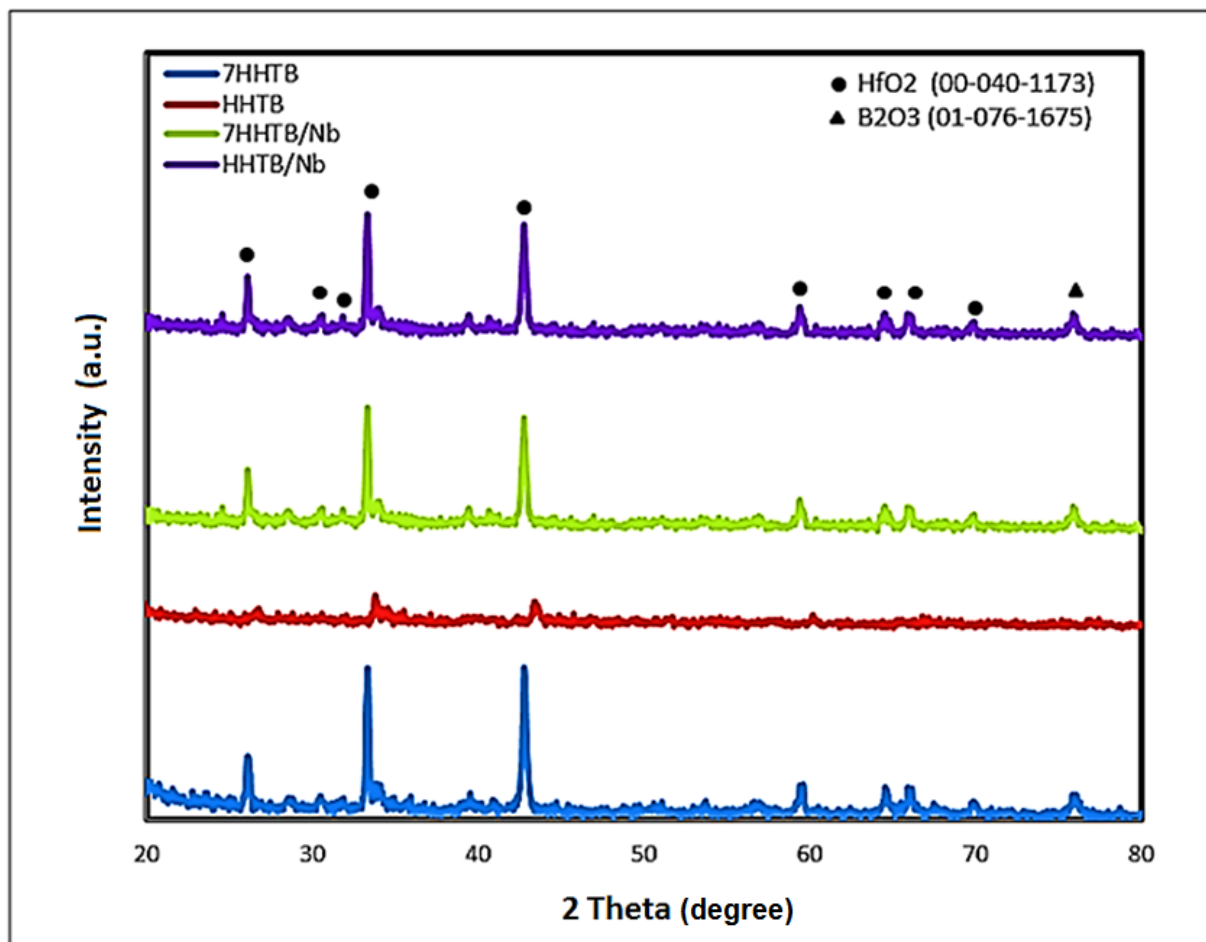
شکل ۲: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی نمونه HHTB/Nb به همراه نقشه توزیع عنصری عناصر هافنیوم، تیتانیوم، نایوبیوم و مخلوط آنها

الگوهای XRD تمامی نمونه‌ها پس از اکسایش تا 1200°C و نگهداری به مدت ۲۰ دقیقه در این دما در شکل ۳ ارائه شده اند. مشاهده می‌شود که در هر چهار نمونه، فازهای شناسایی شده شامل اکسید هافنیوم و اکسید بور می‌باشند. طبق مطالعات ترمودینامیکی توسط نرم افزار HSC، فازهای اولیه HfC ، HfB_2 ، TiC و B_4C و Nb در محدوده دمایی ذکر شده، طی واکنش‌های (۱) تا (۷) سبب تشکیل فازهای اکسیدی HfO_2 ، TiO_2 ، B_2O_3 ، Nb_2O_3 یا Nb_2O_5 و گاز مونواکسیدکربن یا دی اکسیدکربن می‌شوند. لازم به ذکر است که وجود فازهای اولیه مذکور در نمونه های تفجوشی شده، در مقاله قبلی نویسندگان با آنالیز XRD تایید شده است

[۱۸]. در حالی که، در الگوهای XRD به دست آمده پس از اکسایش تنها فاز اکسیدی HfO_2 و به میزان اندکی فاز B_2O_3 شناسایی شد و هیچ یک از فازهای TiO_2 ، Nb_2O_3 یا Nb_2O_5 تشخیص داده نشدند. با توجه به واکنش (۸)، B_2O_3 در دماهای بالاتر از 1100°C تبخیر شده [۹] و در نتیجه در ریزساختار نمونه‌ها، فاز اکسیدی B_2O_3 باقی نمانده و یا به میزان اندکی باقی می‌ماند.

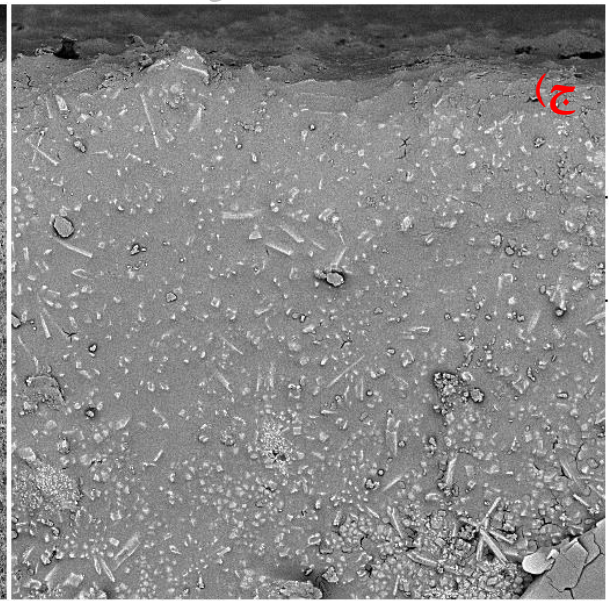
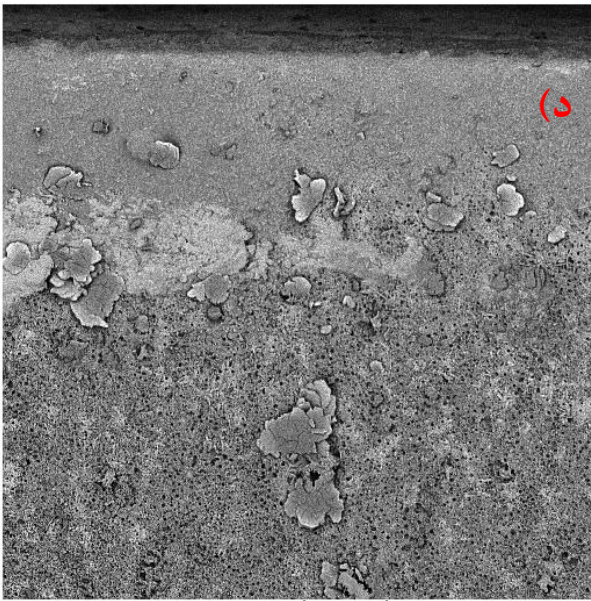
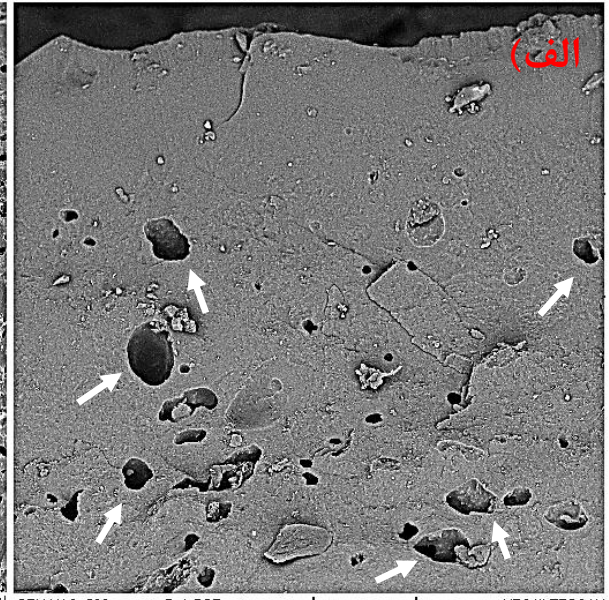
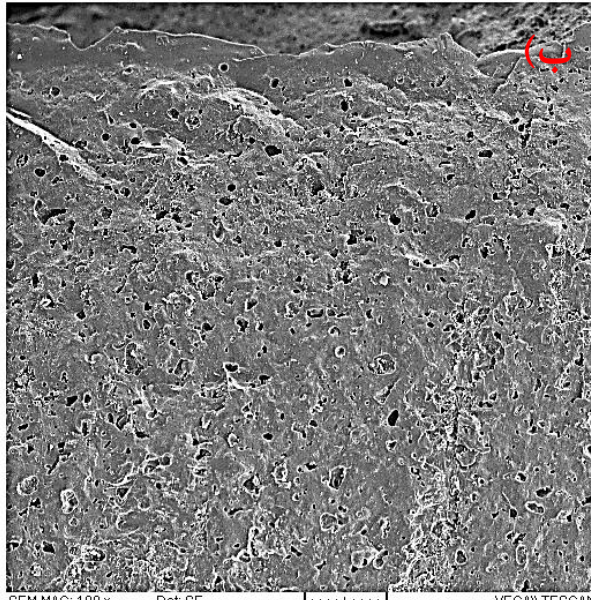
در مورد فازهای اکسیدی Nb_2O_3 یا Nb_2O_5 نیز با توجه به مقدار اندک ماده اولیه نایوبیوم (۲ درصد وزنی) امکان شناسایی این فازها با آنالیز XRD وجود ندارد. فاز اکسیدی TiO_2 نیز با توجه به اینکه TiC در شبکه بلوری HfB_2 و HfC نفوذ کرده و تشکیل محلول جامد می‌دهد [۱۸]، از این رو طی فرآیند اکسایش در واقع محلول جامد اکسید شده و فاز اکسید تیتانیوم در اکسید هافنیوم حل شده و قابل شناسایی نمی‌باشد.

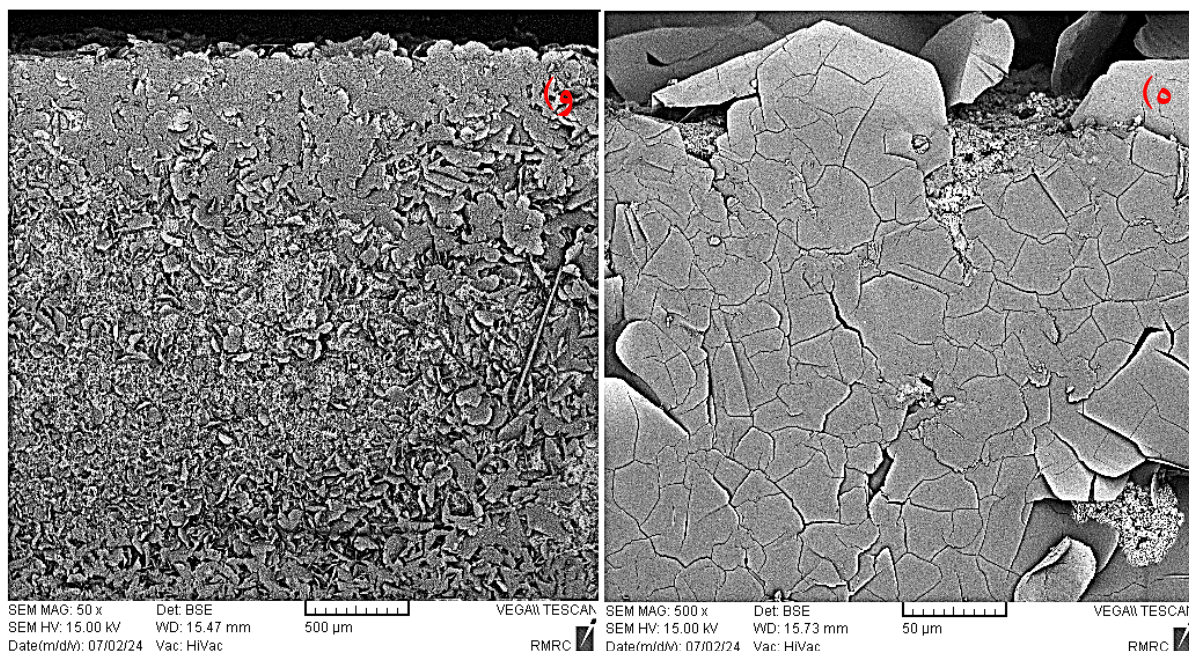




شکل ۳: الگوهای پراش اشعه X نمونه‌های کامپوزیتی پس از اکسایش در دمای 1200°C زمان نگهداری ۲۰ دقیقه

در شکل ۴ تصاویر SEM سطح مقطع نمونه‌ها پس از قرارگیری در معرض اتمسفر اکسید کننده به مدت ۲۰ دقیقه در دمای 1200°C ، در دو بزرگنمایی مختلف ارائه شده است. مشاهده می‌شود که در نمونه 7HHTB با نسبت ۷:۱:۱ (شکل ۴-الف و ب) نسبت به نمونه با نسبت حجمی برابر مقادیر زیادی تخلخل وجود دارد (با فلش های سفید رنگ در شکل مشخص شده‌اند) که ناشی از ریزساختار متخلخل تر تشکیل شده در نمونه 7HHTB نسبت به HHTB می‌باشد که در ادامه با جزئیات بیشتر بحث شده است.

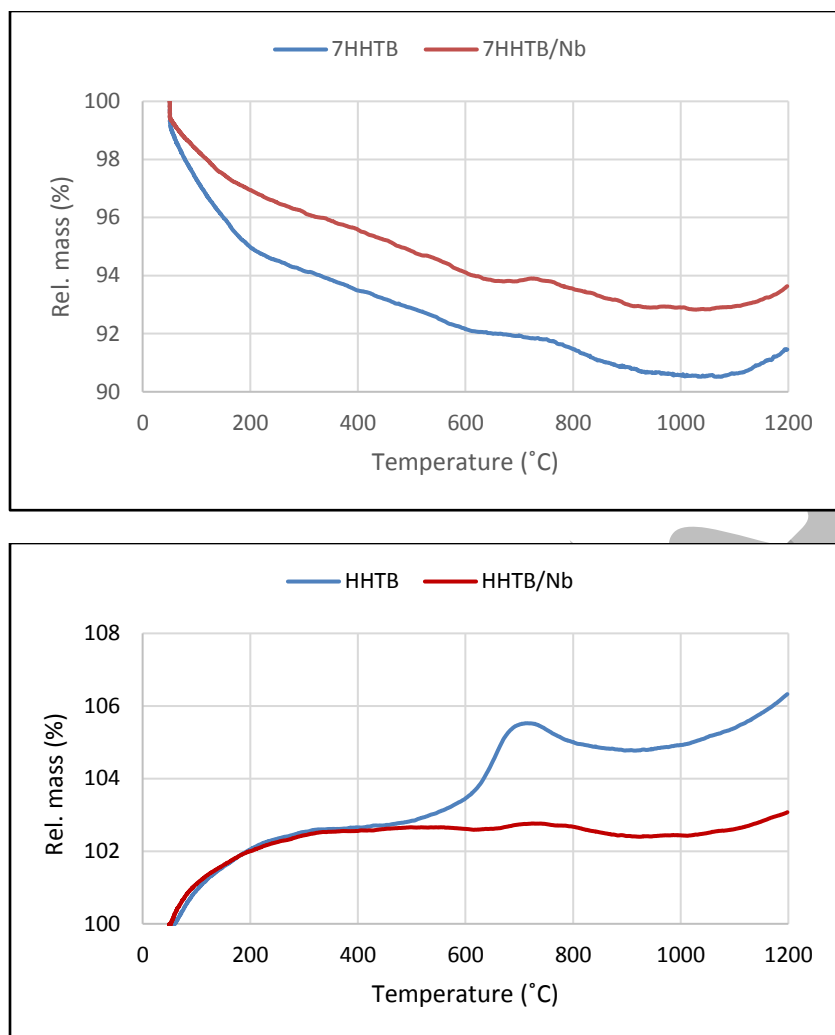




شکل ۴: تصاویر SEM از سطح مقطع نمونه‌های اکسید شده در دمای 1200°C به مدت ۲۰ دقیقه در دو بزرگنمایی مختلف، الف) و ب) نمونه HHTB، ج) و د) نمونه 7HHTB/Nb، ه) و و) نمونه HHTB

همچنین مشاهده می‌شود که با افزودن نایوبوم در نمونه 7HHTB/Nb نسبت به نمونه بدون نایوبوم، میزان تخلخل‌ها به طور قابل توجهی کاهش یافته است (شکل ۴-ب و د). به نظر می‌رسد که حضور نایوبوم سبب پر شدن تخلخل‌ها و تشکیل پوسته‌های اکسیدی چگال‌تر و مقاوم به اکسایش بیشتر شده است که در ادامه به آن پرداخته شده است.

از سویی تشکیل و رشد لایه‌های اکسیدی محافظ سبب افزایش وزن نمونه اکسید شده می‌شوند و از سوی دیگر تشکیل فازهای گازی که از نمونه خارج می‌شوند، کاهش نمونه را به همراه دارند. برآیند این افزایش و کاهش وزن صورت گرفته، به صورت منحنی‌های درصد تغییرات وزن بر حسب دما در شکل ۵ آورده شده است. همانطور که از شکل ۵ مشخص است، در نسبت مولی برابر ترکیبات، افزایش وزن اتفاق افتاده و در نسبت ۷:۱:۱ کاهش وزن در طی گرمادهی در حضور اتمسفر اکسیدکننده روی داده است. به نظر می‌رسد در نمونه‌های HHTB و HHTB/Nb با تشکیل لایه‌های اکسیدی محافظ مقاومت به اکسایش بهبود یافته است. همچنین در نسبت ۷:۱:۱ حضور نایوبوم سبب بهبود مقاومت به اکسایش شده است. به اینصورت که در نمونه 7HHTB/Nb افت وزنی نسبت به نمونه 7HHTB کاهش یافته است.



شکل ۵: منحنی‌های درصد تغییرات وزن نمونه‌های اکسید شده بر حسب دما

برای بررسی علت روند افزایشی تغییرات وزن در نمونه‌های با نسبت مولی برابر نسبت به نمونه‌های با نسبت ۷:۱:۱، در ادامه به روند اکسایش سرامیک‌های HfC ، HfB_2 ، B_4C و TiC به صورت تک جزیی پرداخته شده است. آیفار^۵ و همکاران [۱۹] مقاومت به اکسایش کاربرد بور را در دماهای 600°C ، 650°C و 700°C مورد بررسی قرار دادند. نتایج نشان داد که کاربرد بور در دمای حدود 750°C طی واکنش‌های (۴) و (۵) شروع به اکسید شدن می‌کند (البته واکنش ۵ نسبت به واکنش ۴ مقدار ΔG کمتری دارد و قابل انجام‌تر است) و سبب تولید اکسید بور به همراه گاز CO یا CO_2 می‌شود. از آنجایی که اکسید بور دارای فشار بخار پایینی می‌باشد و جزء ترکیبات فرار است، شروع به تبخیر شدن نموده و از نمونه خارج می‌شود. تبخیر شدن اکسید بور کاهش وزن نمونه را طی فرآیند اکسایش به همراه دارد.

⁵ Ayfar

در شکل ۶ منحنی‌های تغییرات وزن و مشتق آنها برحسب دما ارائه شده است. در نمونه‌های 7HHTB و 7HHTB/Nb در دمای حدود ۷۵۰°C افت وزنی دیده می‌شود که با توجه به نتایج گزارش شده توسط آيفر [۱۹] مربوط به اکسایش B₄C و تشکیل فاز گازی CO₂ می‌باشد.

مشابه این روند، طی فرآیند اکسایش HfB₂ رخ می‌دهد. به این معنی که HfB₂ طی معادله (۱) با اکسیژن واکنش داده و سبب تولید HfO₂ و B₂O₃ می‌شود. B₂O₃ تشکیل شده مشابه آنچه که برای B₄C گفته شد، تبخیر شده و از نمونه خارج می‌شود و در نتیجه کاهش وزن را موجب می‌شود. به طور کلی می‌توان نتیجه‌گیری کرد که در ترکیباتی که حاوی بور می‌باشند (مانند HfB₂ و B₄C) و طی فرآیند اکسایش آنها، ترکیب فرار B₂O₃ تشکیل می‌شود، اکسایش نمونه با کاهش وزن همراه است.

به گزارش ژانگ^۶ و همکاران [۲۰] اکسایش HfC از ۸۰۰°C طی واکنش (۲) شروع می‌شود و افزایش وزن آن تدریجی است. در درجه اکسایش کم، HfC توانایی جذب اکسیژن را بدون تبدیل به اکسید هافنیوم دارد. به این صورت که اکسیژن‌های حل شده در جاهای خالی کربن قرار می‌گیرند و یک لایه اکسی-کاربیدی تشکیل می‌شود. درحالی‌که، در درجه اکسایش زیاد تبدیل HfC به HfO₂ رخ داده و این تبدیل با تغییر حجم زیادی همراه نمی‌باشد [۲۰]. برای بررسی این موضوع نمودار تغییرات فشار جزیی اکسیژن برحسب دما برای HfC که با استفاده از نرم افزار HSC رسم شده، در شکل ۷ ارائه شده است. در تایید نظریه فوق، شیمادا^۷ نیز بیان می‌کند که در درجه اکسایش کمتر از ۱۰۰ درصد، فاز اکسی-کاربیدی HfC_{1-x}O_x یا HfO₂ بی‌شکل تشکیل می‌شود که فاز بی‌شکل در درجه اکسایش ۱۰۰ درصد به HfO₂ بلوری تبدیل می‌شود [۲۱]. همچنین شیمادا ادعا می‌کند که افزایش درجه اکسایش به بیشتر از ۱۰۰ درصد به این معنی است که مقدار قابل توجهی کربن آزاد در محصولات اکسایش باقی مانده است. یعنی طبق واکنش زیر مقداری کربن اکسید نشده وجود دارد که باعث مشاهده افزایش وزن در منحنی‌های TGA می‌شود [۲۱].



انرژی تشکیل HfO₂ از Hf برابر با $\Delta H^\circ = -1136 \text{ kJ/mol}$ در ۸۰۰ درجه کلوین و انرژی تشکیل CO₂ از C برابر با $\Delta H^\circ = -395 \text{ kJ/mol}$ است.

دو قله گرمازا در منحنی‌های DTA کاربید هافنیم مشاهده شد که قله در محدوده ۵۸۰°C مربوط به واکنش اکسایش HfC و تشکیل HfO₂ و C است و قله دما بالاتر (۷۵۰°C) مربوط به تشکیل CO₂ به خاطر اکسایش کربن آزاد است [۲۱].

اکسایش TiC نیز با افزایش وزن همراه بوده و واکنش گرمازای آن در ۵۰۰°C طی واکنش (۳) با تشکیل فاز اکسیدی TiO₂ (روتایل) انجام می‌شود [۲۲]. البته از آنجایی که در نتایج XRD اکسید تیتانیوم شناسایی نشده است، پس نمی‌توان قله‌های مشاهده شده در منحنی‌های DTA را به تشکیل TiO₂ نسبت داد.

⁶ Zhang

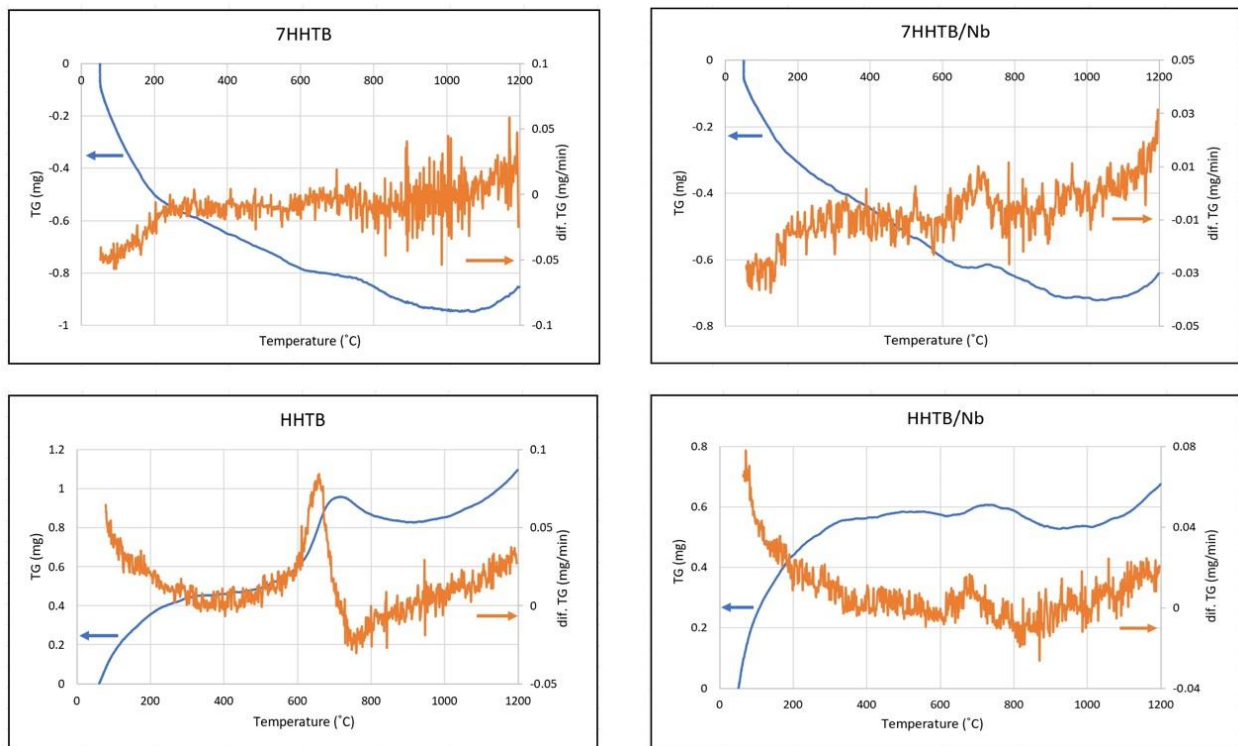
⁷ Shimada

روند کاهشی تغییرات وزن در نمونه‌ها با نسبت ۷:۱:۱ را به مقدار زیاد ترکیبات بورایدی (۷۰ درصد حجمی HfB_2 و ۱۰ درصد حجمی B_4C)، تشکیل فاز B_2O_3 و تبخیر آن و روند افزایشی در نمونه‌های با نسبت برابر به کاهش میزان این ترکیبات بورایدی از مجموع ۸۰ درصد حجمی به ۵۰ درصد حجمی و افزایش ترکیبات کاربریدی نسبت داد.

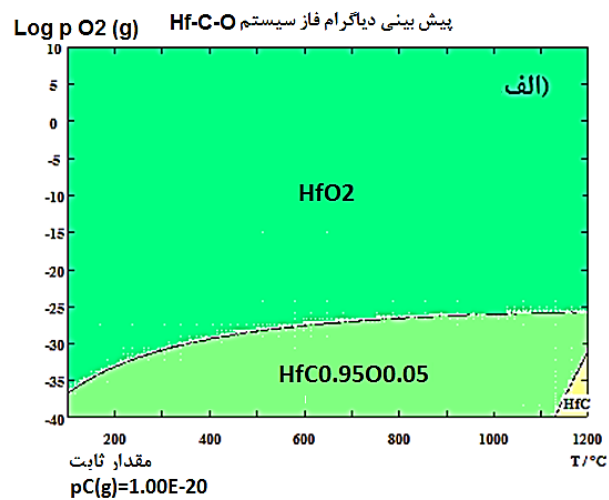
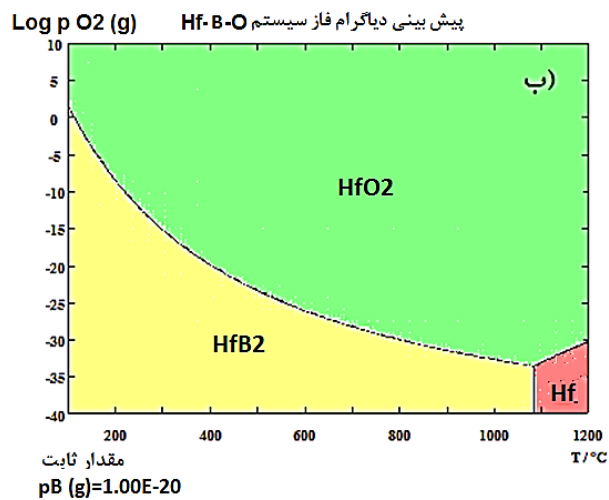
با توجه به درصد تغییرات وزن (شکل ۵)، در نمونه‌های با نسبت مولی برابر، (۶/۱٪ در نمونه HHTB و ۳٪ در نمونه HHTB/Nb) در مقایسه با نمونه‌های با نسبت ۷:۱:۱، (۸/۵٪ در نمونه 7HHTB و ۶/۲٪ در نمونه 7HHTB/Nb) مشخص است که ترکیبات با نسبت مولی برابر دارای مقاومت به اکسایش بالاتری می‌باشند. علت این امر را می‌توان ناشی از دو موضوع دانست: (۱) در ترکیبات با نسبت ۷:۱:۱ به دلیل تشکیل ترکیب فرار B_2O_3 ، لایه اکسیدی HfO_2 تشکیل شده نسبت به نمونه‌های با ترکیب برابر متخلخل تر بوده و در نتیجه مسیرهای بیشتری برای نفوذ اکسیژن به سطح نمونه فراهم می‌باشد و در نتیجه طبق نظریه واگنر [۲۳] سبب اکسایش بیشتر نمونه می‌شود. (۲) بیشتر بودن میزان محلول جامد تشکیل شده در نمونه‌های با نسبت مولی برابر نسبت به ترکیبات با نسبت ۷:۱:۱.

به علاوه، در نسبت مولی ۷:۱:۱ حضور نایوبیوم سبب بهبود مقاومت به اکسایش شده است، به اینصورت که در نمونه 7HHTB/Nb افت وزنی نسبت به نمونه 7HHTB کاهش یافته است. در نسبت‌های مولی برابر نیز همین روند مشاهده می‌شود به نحوی که حضور نایوبیوم سبب کاهش تغییرات وزنی و بهبود مقاومت به اکسایش شده است. به نظر می‌رسد حضور نایوبیوم در اکسیدهای تشکیل شده (HfO_2 ، TiO_2 و B_2O_3) در دو مورد اول سبب ایجاد پوسته اکسیدی چگال‌تر و در مورد سوم سبب جلوگیری از تبخیر شدن B_2O_3 می‌شود. طی فرآیند تفجوشی، نایوبیوم در ساختار بلوری HfB_2 ، HfC و TiC نفوذ کرده و سبب تشکیل محلول‌های جامد $(\text{Hf,Nb})\text{B}_2$ ، $(\text{Hf,Nb})\text{C}$ و $(\text{Ti,Nb})\text{C}$ می‌شود. از این رو در مقایسه با نمونه‌های بدون نایوبیوم، پوسته‌های اکسیدی چگال‌تری تشکیل می‌شود که بهبود مقاومت به اکسایش را سبب می‌شود.

در مقایسه نمونه‌های حاوی نایوبیوم با یکدیگر، نمونه حاوی نایوبیوم با نسبت مولی برابر در مقایسه با نمونه با نسبت ۷:۱:۱ مقاومت به اکسایش بهتری را از خود نشان می‌دهد به طوری که تغییرات وزنی آن برابر ۳٪ و در نمونه با نسبت ۷:۱:۱ برابر ۶/۲٪ است. علت این موضوع را نیز می‌توان به میزان محلول جامد تشکیل شده بیشتر در نمونه با نسبت مولی برابر نسبت داد.

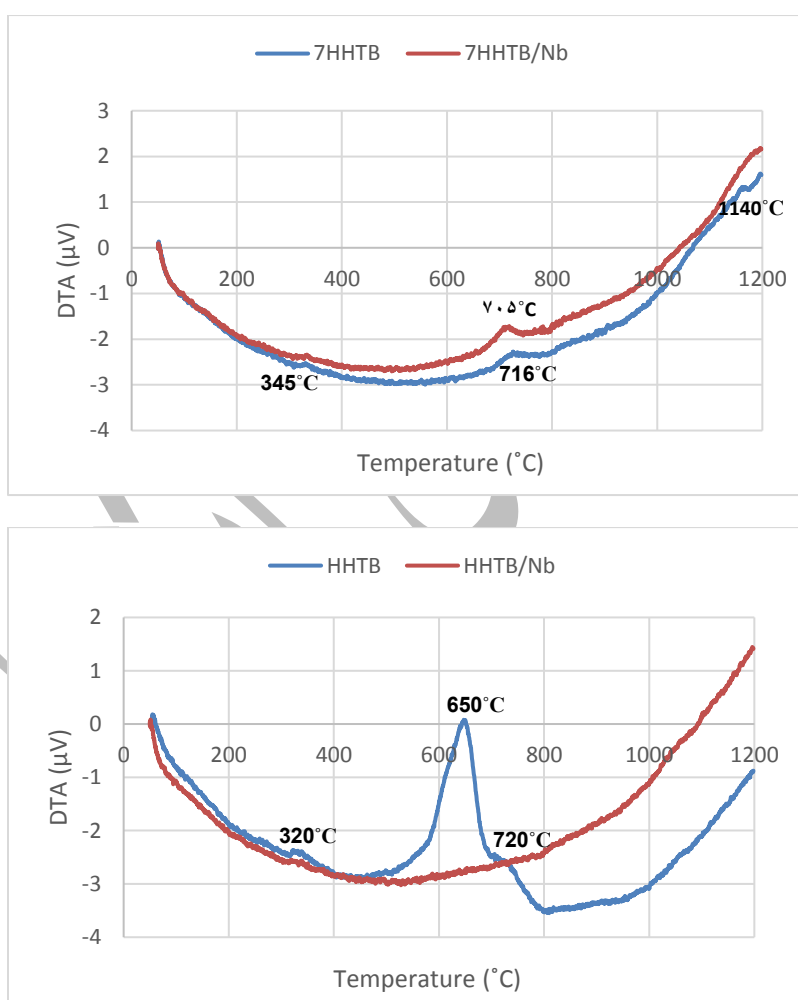


شکل ۶: منحنی‌های تغییرات وزن و مشتق تغییرات وزن نمونه‌های اکسید شده بر حسب دما



شکل ۷: نمودار لگاریتم فشار جزیی اکسیژن بر حسب دما، الف) HfC، ب) HfB₂

آزمون های DTA از دمای ۵۰ تا ۱۲۰۰ °C با سرعت گرمادهی ۱۵ °C/min در اتمسفر اکسیدکننده انجام شدند. منحنی های DTA نشان می دهند که واکنش گرمای اکسایش B_4C و تشکیل B_2O_3 (مایع) و CO_2 (گاز) در دماهای پایین (حدود ۶۵۰ تا ۷۵۰ °C) رخ می دهد. همچنین مطابق با منحنی های افتراق دمایی شکل ۸، در نمونه شامل ۲۵ درصد مولی B_4C گرمای واکنش اکسایش بسیار بیشتر از نمونه حاوی ۱۰ درصد مولی می باشد. مقادیر گرمای واکنش یا به عبارتی گرمای آزاد شده ناشی از واکنش اکسایش از سطح زیر قله مربوط به واکنش های گرمازا محاسبه می شوند. در منحنی های DTA شکل ۸ اینکه خط پایه پیش از انجام رویداد حرارتی صاف نیست به دلیل اختلاف ظرفیت حرارتی و هدایت حرارتی نمونه مجهول و نمونه شاهد هنگام انجام آزمون افتراق دمایی می باشد. با انتخاب نمونه شاهد مناسب می توان این انحراف از خط پایه را به حداقل رساند.



شکل ۸: منحنی های آنالیز حرارتی افتراقی نمونه های اکسید شده برحسب دما

۴- نتیجه گیری

۱- در نمونه‌های با نسبت مولی ۷:۱:۱ به دلیل مقدار بیشتر ترکیبات بورایدی، روند تغییرات وزن کاهشی و در نمونه‌های با نسبت برابر به صورت افزایشی است.

۲- با توجه به میزان تغییرات وزن در نمونه‌های با نسبت برابر (HHTB برای ۶/۱٪ و در نمونه HHTB/Nb برابر ۳/۳٪) در مقایسه با نمونه‌های با نسبت مولی ۷:۱:۱، (۸/۵٪ در نمونه 7HHTB و ۶/۲٪ در نمونه 7HHTB/Nb) نتیجه گیری شد که در نسبت‌های برابر مقاومت به اکسایش بیشتر است.

۳- مشخص که حضور نایوبیوم در هر دو سری نمونه‌ها (نسبت برابر ترکیبات و نسبت ۷:۱:۱) سبب بهبود مقاومت به اکسایش شده است.

۴- نمونه حاوی نایوبیوم با نسبت مولی برابر (HHTB/Nb) بیش‌ترین مقاومت به اکسایش را از خود نشان داد.

۵- در تمامی نمونه‌ها در محدوده ۶۵۰ تا ۸۰۰°C یک قله گرمازا مشاهده شده که ناشی از اکسید شدن ترکیبات HfC و B₄C می‌باشد.

مراجع

- [۱] M. Kheyrollazadeh, Z. Balak, M. Azizieh, and M. S. Asl, "Effect of TaC and graphene nanoplatelets on the microstructure and mechanical properties of ZrB₂," *Diamond and Related Materials*, vol. 139, pp. 110345, 2023.
- [۲] V. Savari, Z. Balak, and V. Shahedifar, "Combined and alone addition effect of nano carbon black and SiC on the densification and fracture toughness of SPS-sintered ZrB₂," *Diamond and Related Materials*, vol. 128, pp. 109244, 2022.
- [۳] E. Dodi, Z. Balak, and H. Kafashan, "HfB₂-doped ZrB₂-30 vol.% SiC composites: oxidation resistance behavior," *Materials Research Express*, vol. 8, no. 4, pp. 045605, 2021.
- [۴] A. Hanifi and Z. Balak, "Effect of Microstructure, Chemical Composition, and Open Porosity on Oxidation Resistance of ZrB₂-Based Composites," *Advanced Ceramics Progress*, vol. 6, no. 4, pp. 37-44, 2020.
- [۵] M. Ghasilzadeh Jarvand and Z. Balak, "Oxidation response of ZrB₂-SiC-ZrC composites prepared by spark plasma sintering," *Synthesis and Sintering*, vol. 2, no. 4, pp. 191-197, 2022.
- [۶] T. Rong, L. Nian, L. Qizhong, Z. Song, Z. Lianmeng, and G. Takashi, "Effect of microstructure on mechanical, electrical and thermal properties of B₄C-HfB₂ composites prepared by arc melting," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 36, no. 16, pp. 3929-3937, 2016.
- [۷] N. Abdel-Karim, Z. Balak, and M. Shahedi Asl, "Fabrication and characterization of HfB₂-based composites in the presence of TiC and CNT," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 287, pp. 126244, 2022.
- [۸] W. Sun, Y. Tian, S. Xu, L. Liu, and Y. Lu, "Powder synthesis, densification, microstructure, and mechanical properties of HfB₂-HfC ceramic composites," *International Journal of Applied Ceramic Technology*, vol. 21, no. 1, pp. 195-206, 2024.
- [۹] M. Mallik, K. K. Ray, and R. Mitra, "Oxidation behavior of hot pressed ZrB₂-SiC and HfB₂-SiC composites," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 31, no. 1, pp. 199-215, 2011.
- [۱۰] W. G. Fahrenholtz, "The ZrB₂ Volatility Diagram," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 88, no. 12, pp. 3509-3512, 2005.

- [۱۱] M. M. Opeka, I. G. Talmy, E. J. Wuchina, J. A. Zaykoski, and S. J. Causey, "Mechanical, Thermal, and Oxidation Properties of Refractory Hafnium and Zirconium Compounds," *Journal of the European Ceramic Society*, vol. 19, no. 13, pp. 2405-2414, 1999.
- [۱۲] D. Sciti, M. Brach, and A. Bellosi, "Long-term oxidation behavior and mechanical strength degradation of a pressurelessly sintered ZrB₂-MoSi₂ ceramic," *Scripta Materialia*, vol. 53, no. ۱۱, pp. 1297-1302, 2005.
- [۱۳] M. Opeka, I. Talmy, and J. Zaykoski, "Oxidation-based materials selection for 2000°C + hypersonic aerosurfaces: Theoretical considerations and historical experience," *Journal of Materials Science*, vol. 39, pp. 5887-5904, 2004.
- [۱۴] E. Wuchina *et al.*, "Designing for ultrahigh-temperature applications: The mechanical and thermal properties of HfB₂, HfCx, HfNx, and αHf(N)," *Journal of Materials Science*, vol. 39, no. 19, pp. 5939-5949, 2004.
- [۱۵] P. Hu, W. Guolin, and Z. Wang, "Oxidation Mechanism and Resistance of ZrB₂-SiC," *Corrosion Science - CORROS SCI*, vol. 51, pp. 2724-2732, 2011.
- [۱۶] J. Li, T. J. Lenosky, C. J. Först, and S. Yip, "Thermochemical and Mechanical Stabilities of the Oxide Scale of ZrB₂+SiC and Oxygen Transport Mechanisms," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 91, no. 5, pp. 1475-1480, 2008.
- [۱۷] T. A. Parthasarathy, R. A. Rapp, M. Opeka, and R. J. Kerans, "A model for the oxidation of ZrB₂, HfB₂ and TiB₂," *Acta Materialia*, vol. 55, no. 17, pp. 5999-6010, 2007.
- [۱۸] P. Chenari, Z. Balak, and V. Shahedifar, "Investigation of microstructure and mechanical properties of HfB₂-HfC-TiC-B₄C composites," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 341, pp. 130927, 2025.
- [۱۹] A. Kılıçarslan, F. Toptan, I. Kerti, and S. Piskin, "Oxidation of boron carbide particles at low temperatures," *Materials Letters*, vol. 128, pp. 224-226, 2014.
- [۲۰] C. Zhang, A. Loganathan, B. Boesl, and A. Agarwal, "Thermal Analysis of Tantalum Carbide-Hafnium Carbide Solid Solutions from Room Temperature to 1400 °C," *Coatings*, vol. 7, no. 8, pp. 111, 2017.
- [۲۱] S. Shimada, "A thermoanalytical study on the oxidation of ZrC and HfC powders with formation of carbon," *Solid State Ionics*, vol. 149, no. 3, pp. 319-326, 2002.
- [۲۲] S. Shimada, "A thermoanalytical study of oxidation of TiC by simultaneous TGA-DTA-MS analysis," *Journal of Materials Science*, vol. 31, no. 3, pp. 673-677, 1996.
- [۲۳] N. Birks, G. H. Meier, and F. S. Pettit, "Introduction to the high temperature oxidation of metals," Cambridge University Press, 2006.

واژه نامه

English

Spark plasma sintering (SPS)
Ultra High Temperature Ceramics (UHTCs)
Sintering
Oxidation Resistance
Thermal gravimetry Analysis
Differential Thermal Analysis
Bulk Density
Solid solution

فارسی

تفجوشی پلاسمای جرقه ای
سرامیک‌های فوق دما بالا
تفجوشی
مقاومت به اکسیداسیون
گرماوزن سنجی
آنالیز افتراق دمایی همزمان
چگالی بالک
محلول جامد

Diffusion	نفوذ
Densification	چگالش
Open porosity	تخلخل باز
Identify phases	شناسایی فازها
Microstructure	ریزساختار
Sinter ability	قابلیت تفجوشی
Sharp Leading Edge	لبه‌های هدایت کننده تیز
Holding time	زمان نگهداری
milling	آسیاکاری
Scanning electron microscope (SEM)	میکروسکوپ الکترونی روبشی
X-ray diffraction analysis (XRD)	آنالیز پراش اشعه پرتو ایکس
Energy dispersive X-ray spectroscopy analysis (EDS)	طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس
Thermal Shock Resistance	مقاومت به شوک حرارتی
Exothermic	گرمازا