

# بهینه سازی چقرمگی شکست و سختی به روش تاگوچی در

## ZrB<sub>2</sub>-SiC<sub>np</sub>-ZrC-CNFs

### چکیده

در این تحقیق، به بررسی اثر افزودن نانوذرات کاربید سیلیسیوم، کاربید زیرکونیوم و نانوالیاف کربن در دماها و زمان های مختلف تف جوشی بر چقرمگی شکست و سختی سرامیک ZrB<sub>2</sub> پرداخته شده است. با توجه به تعداد بالای نمونه های مورد نیاز، (چهار متغیر در سه سطح) به منظور بهینه سازی چقرمگی شکست و سختی از طراحی آزمایش به روش تاگوچی با آرایه L<sub>9</sub> استفاده شد. سختی و چقرمگی شکست کامپوزیت های ساخته شده به روش تف جوشی با جرقه پلاسما، به روش های ماکرو ویکرز و اندازه گیری طول ترک مورد ارزیابی قرار گرفتند. نتایج نشان داد که نمونه ۸ با ترکیب شیمیایی ZrB<sub>2</sub>-25Vol%SiC-15ZrC-10CNF تف جوشی شده در دمای ۱۸۷۵ درجه سانتی گراد به مدت ۷ دقیقه دارای بیشترین میزان سختی ماکرو ویکرز (۴۰۰±۳۳ کیلوگرم بر میلی متر مربع) و چقرمگی شکست (۷/۳±۰/۴ مگاپاسکال. جذر متر) است. هم چنین تحلیل واریانس (ANOVA) نشان داد که دما و زمان موثرترین متغیرها بر چقرمگی شکست (به ترتیب با سهم ۸۴ درصد و ۱۰/۵ درصد) و سختی (به ترتیب با سهم ۷۴/۳ و ۱۵/۹ درصد) هستند.

**کلید واژه:** چقرمگی شکست، سختی، تف جوشی با جرقه پلاسما، روش تاگوچی، دی بوراید زیرکونیوم

### Optimization of Fracture Toughness and Hardness by Taguchi Method in ZrB<sub>2</sub>-SiC<sub>np</sub>-ZrC-CNFs

#### Abstract

In this research, the effect of adding silicon carbide nanoparticles, zirconium carbide, and carbon nanofibers at different sintering temperatures and times on fracture toughness and hardness of ZrB<sub>2</sub> ceramics has been investigated. Due to the high number of required samples (four variables in three levels) to optimize the fracture toughness and hardness, the design of the experiment (DOE) by the Taguchi method was used. The hardness and fracture toughness of the composites fabricated by spark plasma sintering (SPS) were evaluated by macro-Vickers and crack length measurement methods respectively. The results showed that sample 8 with the chemical composition of ZrB<sub>2</sub>-25Vol%SiC-15ZrC-10CNF sintered at 1875°C for 7 minutes has the maximum amount of HV hardness (400±33) and fracture toughness (7.3±0.4) Mpa.m<sup>1/2</sup>. Also, analysis of variance (ANOVA) indicated that temperature and time are the most effective variables on fracture toughness (with contributions of 84% and 10.5% respectively) and hardness (with contributions of 74.3% and 15.9% respectively).

**Keywords:** Fracture toughness, hardness, SPS, Taguchi, ZrB<sub>2</sub>

## ۱- مقدمه

دی بوراید زیرکونیوم دارای ترکیبی از خواص مکانیکی و فیزیکی است که آن را برای کاربردهای دما بالا به ماده‌ای جذاب و مورد توجه محققین طی سال‌های اخیر تبدیل نموده است. این سرامیک دارای نقطه ذوب بالا ( $3245 \text{ }^\circ\text{C}$ )، هدایت حرارتی بالا ( $57/9 \text{ WM}^{-1}\text{K}^{-1}$ )، مقاومت به شوک حرارتی خوب و ایده آل، ضریب انبساط حرارتی پایین ( $5/9 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ )، حفظ استحکام در دماهای بالا و پایداری شیمیایی می‌باشد [۱]. خواصی چون پایداری شیمیایی خوب در برابر اسیدها، هدایت حرارتی و الکتریکی بالا و سختی بالا سبب شده اند که به عنوان یک کاندیدای بالقوه و بالفعل در صنایع هوافضا (اتاقک احتراق موشک، پیشرانه ی موشک یا پرتابه و ... ) و کاربردهای سایشی، ابزار برش و توربین ها، بوته های ذوب ، نازل های اسپری های دما بالا و افزودنی در سیستم های کامپوزیتی جهت بهبود خواص مکانیکی و حرارتی مطرح شود [۵-۱].

مطالعات نشان می دهد که طی فرآیند تف جوشی فاز خالص دی بوراید بدون اعمال فشار، امکان رسیدن به چگالی کامل وجود ندارد که ناشی از پیوندهای کووالانسی قوی و ضریب نفوذ در خود پایین و به علاوه ساختار کریستالی هگزاگونال آن می باشد چراکه در ساختارهای هگزاگونال (شش ضلعی) رشد دانه ناهمسانگرد بوده و سبب حبس شدن تخلخل می شود [۶ و ۷]. در کاربردهای هوا-فضای این سرامیک‌ها، مطالعاتی پیرامون چگالش آن ها انجام شده، چرا که کاهش چگالش سبب کاهش خواص آن ها می‌شود. بدون استفاده از افزودنی‌ها، چگالش سرامیک  $\text{ZrB}_2$  فقط در دمای بالای  $2000 \text{ }^\circ\text{C}$  و با اعمال فشارهای  $20\text{--}30 \text{ MPa}$  یا دماهای کمتر ( $1840\text{--}1790 \text{ }^\circ\text{C}$ ) با اعمال فشارهای بالاتر امکان پذیر است. با وجود این که افزودن  $\text{SiC}$  سبب بهبود چگالش کامپوزیت  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  می‌شود ولی هنوز هم دماهای تف جوشی بالای  $1850 \text{ }^\circ\text{C}$  نیاز است [۷]. علاوه بر مشکل تف جوشی پذیری،  $\text{ZrB}_2$  هم چون سایر مواد سرامیکی، به طور ذاتی شکننده است که کاربرد آن را به طور خالص محدود می نماید.

کربن با منابع و مورفولوژی‌های (شکل های) مختلف به عنوان کمک تف جوشی برای بهبود خواص مکانیکی  $\text{ZrB}_2$  تک جزء یا  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  مورد استفاده قرار گرفته است. در واقع کربن با واکنش با ناخالصی‌های اکسیدی روی سطوح پودرهای اولیه و به حداقل رساندن یا حذف آن ها هم چون  $\text{ZrO}_2/\text{B}_2\text{O}_3$  روی ذرات  $\text{ZrB}_2$  و  $\text{SiO}_2$  روی سطوح  $\text{SiC}$  سبب بهبود فرآیند چگالش یا تف جوشی پذیری می‌شود. گزارش شده که الیاف کربن، از طریق فعال نمودن مکانیزم‌های گسیختگی (عدم اتصال) الیاف (fiber debonding)، پل زنی، بیرون زدن و انحراف ترک سبب بهبود چقرمگی شکست کامپوزیت‌های  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  می‌شوند. علاوه بر کربن، افزودن کاربیدها نیز با مکانیزمی مشابه به بهبود چگالش کمک می‌نماید [۸].

طی مطالعات انجام شده، مشخص شده که نوع روش نیز، پارامتری مؤثر بر چگالش و خواص مکانیکی می باشد. به عنوان مثال تف جوشی سریع روی سرامیک غیر اکسیدی B<sub>4</sub>C رشد دانه کمتر و چگالی نسبی بالاتری را در مقایسه با تف جوشی آهسته نشان می دهد. لذا، تف جوشی با جرقه پلاسما (SPS) که قابلیت گرم کردن نمونه تا ۱۰۰۰ °C/min را دارد، به عنوان روشی جذاب برای رسیدن به UHTC<sup>۱</sup> های چگال مطرح می باشد [۹ و ۱۰].

تاکنون مطالعات بسیاری پیرامون نوع افزودنی ها و مقدار آن ها، فرآیند تف جوشی و متغیرهای آن بر تف جوشی پذیری و خواص مکانیکی سرامیک ZrB<sub>2</sub> انجام شده است. با توجه نقش مؤثر و سازنده SiC و الیاف کربن در بهبود تف جوشی پذیری و چقرمگی شکست، به علاوه اثر مثبت آن ها و ZrC بر استحکام خمشی، هر سه بعنوان افزودنی در این تحقیق مورد مطالعه گرفت. نیز با توجه به کارآمدی فرآیند SPS در تف جوشی سرامیک های دما بالا (UHTC<sub>s</sub>)، این روش انتخاب شد و پارامترهای دما و زمان تف جوشی نیز بعنوان متغیر در نظر گرفته شدند.

هدف این تحقیق بهینه سازی ترکیب شیمیایی و پارامترهای تف جوشی برای دستیابی به کامپوزیت با خواص مکانیکی مطلوب است. برای این منظور چهار متغیر شامل؛ کاربرد زیرکونیوم، نانو الیاف کربن، دمای نگهداری و زمان ماندگاری (ZrC، CNFs، T و t) در سه سطح ۱ و ۲ و ۳ مطابق جدول ۱ تعریف شدند. با توجه به تعداد بالای نمونه های مورد نیاز برای بهینه سازی، از طرح آزمایشی تاگوچی با استفاده از نرم افزار Minitab برای کاهش نمونه های مورد نیاز استفاده شد. هم چنین برای تعیین اهمیت هر یک از متغیرها از تحلیل ANOVA استفاده شد. نکته جدید و شاخص این تحقیق، بررسی ترکیبات شیمیایی و پارامترهای تف جوشی همزمان با استفاده از الیاف کربن و ذرات SiC در مقیاس نانو است که با توجه به دانش نگارنده تاکنون مطالعه نشده است.

## ۲- فعالیت های تجربی

در مرحله اول، مواد اولیه شامل ZrB<sub>2</sub> (۲ میکرومتر، موسسه شمال غرب برای تحقیقات فلزات غیر آهنی، چین، < ۹۹، SiCnp (۴۵ نانومتر، Twig Leaf Lane، ایالات متحده، < ۹۹)، CNFs (OD: 200-600nm)) (L > ۵۰، میکرومتر، Twig Leaf Lane، ایالات متحده آمریکا، < ۹۹) و ZrC (۳ میکرومتر، Alfa-Aesar، < ۹۹) خریداری شد. از آنجایی که در این تحقیق چهار متغیر (ZrC، CNFs، دما و زمان تف جوشی) در سه سطح برای بهینه سازی خواص مکانیکی تعریف شده است، (برای ساخت، ۳<sup>۴</sup> نمونه نیاز است که عملاً غیر ممکن است)، از

<sup>۱</sup> Ultrahigh Temperature ceramics

این روش طراحی آزمایشات DOE<sup>۲</sup> برای بهینه سازی خواص مکانیکی استفاده شد. با توجه به تعداد متغیرها و سطوح آن ها، آرایه L<sub>9</sub> توسط تاگوچی تعیین شد (جدول ۱ را ببینید) در این جدول، A، B، C و D، چهار متغیر مستقل معرفی شده و ۱، ۲، ۳ و ۴ سطوح هر متغیر هستند که به شرح زیر است؛ برای A (دما) ۱۷۲۵، ۱۸۰۰ و ۱۸۷۵ °C، B (زمان) ۴، ۷ و ۱۱ دقیقه، C (CNFs)، ۱۰ و ۱۵ و ۲۰ درصد حجمی و D (ZrC)، ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد حجمی هستند.

جدول ۱- طراحی آرایه L<sub>9</sub> متعامد تاگوچی

نمونه ها	A	B	C	D
۱	۱	۱	۱	۱
۲	۱	۲	۲	۲
۳	۱	۳	۳	۳
۴	۲	۱	۲	۳
۵	۲	۲	۳	۱
۶	۲	۳	۱	۲
۷	۳	۱	۳	۲
۸	۳	۲	۱	۳
۹	۳	۳	۲	۱

قبل از فرآیند پخت، ترکیب شیمیایی هر نمونه بر اساس L<sub>9</sub> توزین شد. برای بدست آوردن مخلوط همگن پودرها از آسیاب گلوله ای سیاره ای استفاده شد. جزئیات در تحقیق قبلی ما ارائه شده است [۱۱]. فرآیند پخت از طریق SPS (SPS: 20T-10، چین) انجام شد. سپس نمونه ها صیقل داده شدند تا گرافیت حذف شود و از طریق کاغذ سنباده ۲۰۰۰ به سطحی صاف برسد. در نهایت، برای ارزیابی ریزساختار و خواص مکانیکی، نمونه ها به روش وایرکات برش داده شدند. پراش اشعه ایکس (XRD، Bruker Advance D8، آلمان)) برای شناسایی فاز استفاده شد. میکروسکوپ الکترونی روبشی (Vega Tescan، جمهوری چک و KYKY EM8000، چین) برای ارزیابی ریزساختاری استفاده شد. سختی نمونه ها به روش ماکرو ویکرز با فرو رونده الماسی (Zwick Roell, ZHV 10, Germany) تحت بار ۳۰ کیلوگرمی به مدت ۱۵ ثانیه بر روی مقاطع صیقلی به طور میانگین ۵ فرورفتگی (ایندنت) ارزیابی شد. چقرمگی شکست اثر ایندنت ها (KIC) از طول ترک های مورب ناشی از فرورفتگی پس از اندازه گیری سختی ویکرز برآورد شد.

### ۳- نتایج و بحث

مقادیر تخلخل های باز، سختی و چقرمگی شکست تمامی نمونه ها در جدول ۲ آرایه شده است. به منظور بررسی اثر هر یک از متغیرها (دما، زمان، کاربرد زیرکونیوم و الیاف کربن) بر آن ها (مقادیر به دست آمده

<sup>۲</sup> Design of Experiment

در جدول ۲، داده ها در نرم افزار Minitab وارد شده و مقادیر سیگنال به نویز آن ها به دست آمد. مقادیر سیگنال به نویز تخلخل، سختی و چقرمگی شکست تمامی نمونه ها در جدول ۳ ارایه شده است. با بررسی مقادیر ارایه شده در جداول ۲ و ۳، مشاهده می شود که در میان تمامی ۹ کامپوزیت ساخته شده، نمونه ۸ دارای بهترین خواص مکانیکی و در مقابل نمونه یک دارای کمترین خواص مکانیکی می باشند. برای بررسی روند تأثیر هر یک از متغیرها با استفاده از مقادیر سیگنال به نویز به دست آمده در جدول ۳، نمودار هر یک به صورت مجزا رسم شده است. هم چنین برای مشخص نمودن میزان اهمیت و اثرگذاری آن ها، از آنالیز واریانس (ANOVA) استفاده شد.

جدول ۲- نتایج تخلخل، سختی و چقرمگی شکست همه نمونه ها

نمونه ها	تخلخل باز %	چقرمگی (مگاپاسکال. جذر متر)	سختی (ویکرز)
۱	۱۲/۱۱±۰/۷۰	۳/۸±۰/۱	۱۹۰ ± ۱۰
۲	۹/۶۰±۰/۶۰	۵/۰±۰/۲	۲۴۹ ± ۱۵
۳	۹/۲۰±۰/۵۰	۴/۹±۰/۱	۲۳۱ ± ۱۴
۴	۵/۸۰±۰/۴۰	۵/۴±۰/۲	۲۷۲ ± ۲۰
۵	۶/۱۱±۰/۴۰	۵/۸±۰/۳	۲۷۵ ± ۲۲
۶	۳/۲۲±۰/۳۰	۵/۷±۰/۲	۲۹۰ ± ۲۵
۷	۱/۲۵±۰/۲۰	۶/۷±۰/۳	۲۹۷ ± ۲۷
۸	۰/۱۱±۰/۰۸	۷/۳±۰/۴	۴۰۰ ± ۳۳
۹	۱/۰۴±۰/۱۰	۷/۰±۰/۳	۳۲۰ ± ۲۸

جدول ۳- نسبت S/N برای همه نتایج (تخلخل، سختی و چقرمگی شکست)

نمونه ها	تخلخل باز %	چقرمگی (مگاپاسکال. جذر متر)	سختی (ویکرز)
۱	۲۱/۶۶۲۹	۱۱/۵۹۵۷	۴۵/۵۷۵۱
۲	۱۹/۶۴۵۴	۱۳/۹۷۹۴	۴۷/۹۲۴۰
۳	۱۹/۲۷۵۸	۱۳/۸۰۳۹	۴۷/۲۷۲۲
۴	۱۵/۲۶۸۶	۱۴/۶۴۷۹	۴۸/۶۹۱۴
۵	۱۵/۷۲۰۸	۱۵/۲۶۸۶	۴۸/۷۸۶۷
۶	۱۰/۱۵۷۱	۱۵/۱۱۷۵	۴۹/۲۴۸۰
۷	۱/۹۳۸۲	۱۶/۵۲۱۵	۴۹/۴۵۵۱

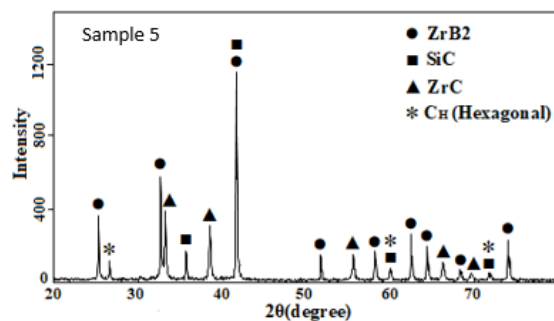
۸	۱۹/۱۷۲۱	۱۷/۲۶۶۵	۵۲/۰۴۱۲
۹	۰/۳۴۰۷	۱۶/۹۰۲۰	۵۰/۱۰۳۰

نسخه مجلس انتشار

### ۳-۱- شناسایی فاز

در شکل ۱، الگوی پراش اشعه ایکس (xrd) کامپوزیت  $ZrB_2$ -25 Vol% SiC-5 Vol% ZrC-20CNFs که در دمای  $1800^\circ C$  و زمان ۷ دقیقه پخته شده است (نمونه ۵) آورده شده است. فازهای شناسایی شده شامل  $ZrB_2$ ، SiC، ZrC و کربن است. با توجه به فازهای شناسایی شده به نظر می رسد به غیر از فازهای مربوط به مواد اولیه، فاز جدیدی شناسایی نشده است. این بدان معنی است که با وجود دمای بالای فرآیند تف جوشی این نمونه ( $1800^\circ C$  درجه سانتیگراد)، پودرهای اولیه با یکدیگر واکنش شیمیایی نداده و در نتیجه فاز جدیدی سنتز نشد. برای بررسی دقیق تر، تمام واکنش های شیمیایی ممکن بین پودرهای اولیه از نقطه نظر ترمودینامیکی با استفاده از نرم افزار HSC مورد بررسی قرار گرفت. نتایج این بررسی ها در جدول ۴ ارائه شده است. مشاهده می شود که تنها فازهای جدیدی که می توانند در طی واکنش های ترمودینامیکی (۱)-(۳) تشکیل شوند، شامل  $ZrB_2$ ، ZrC و SiC هستند. به عبارت دیگر، بخشی از پیک های شناسایی شده در الگوی XRD (شکل ۱) مربوط به دانه های  $ZrB_2$ ، ZrC و SiC است که به تازگی سنتز شده اند و از طریق واکنش های کربوترمال (کربن گرمایی) با ناخالصی های اکسیدی که سطح ذرات اولیه آن ها را می پوشانند ( $ZrO_2$ ،  $SiO_2$ ،  $B_2O_3$ ) ایجاد شده اند. کربن در انواع مختلف مانند گرافیت [۴]، نانو کربن سیاه [۳]، نانولوله کربنی [۸]، گرافن [۹] و فیبر کربن [۱۲] می تواند با ناخالصی های اکسید واکنش نشان دهد اگر دما به اندازه کافی بالا باشد. به عنوان مثال، ژو و همکاران [۱۳] با موفقیت سرامیک  $ZrB_2$  تقویت شده با مقادیر ۲۰ vol% SiC و ۵ vol% کربن سیاه را با روش پرس داغ در دمای  $1900^\circ C$  ساختند به نحوی که نمونه مورد نظر به تراکم کامل رسید. در حالی که کربن با ناخالصی ها واکنش می دهد، ذرات بسیار ریز  $ZrB_2$  و ZrC با قابلیت تف جوشی بالا روی سطح پودرهای اولیه ایجاد می شوند. از آنجایی که، این ذرات فوق العاده ریز جدید به دلیل به حداقل رساندن انرژی آزاد سطح، نیروی محرکه بالاتری برای چگالش دارند، در نتیجه باعث افزایش قابلیت تف جوشی می شوند.

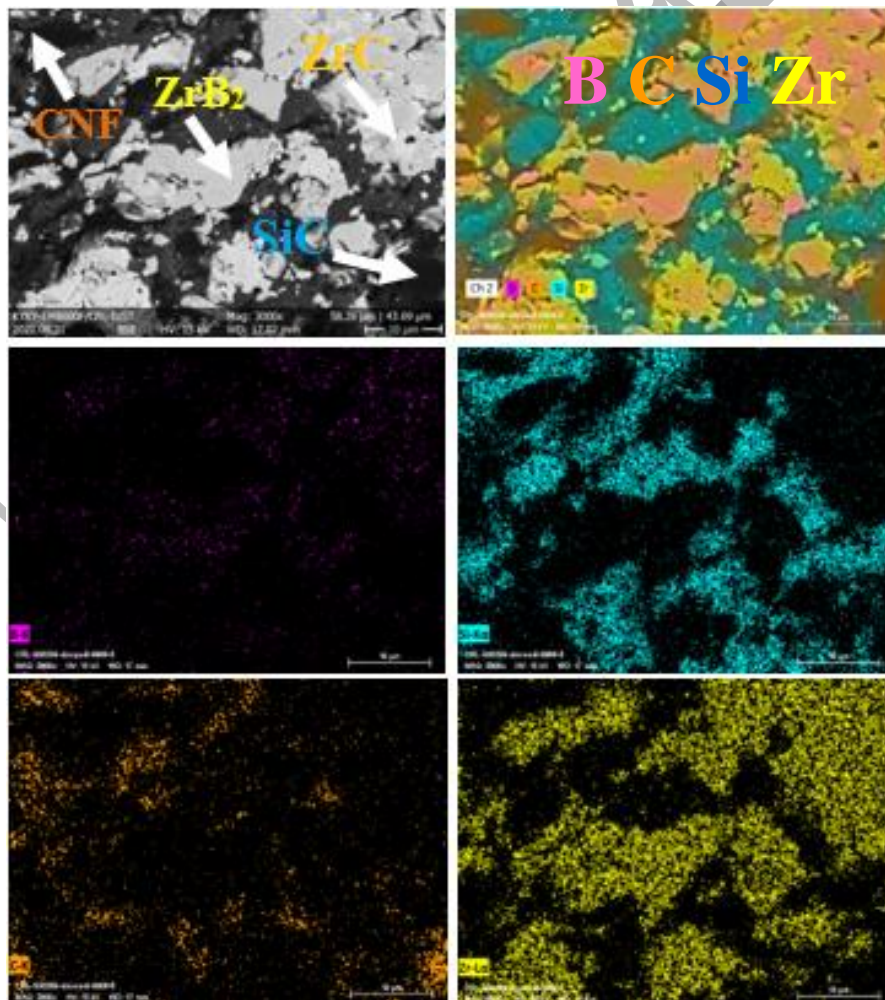
علاوه بر تجزیه و تحلیل XRD، نقشه توزیع عنصری برای شناسایی فاز استفاده شد. شکل ۲ تصویر FE-SEM از مقطع صیقلی نمونه ۵ را به همراه نقشه توزیع عنصری آن نشان می دهد. مشاهده می شود که عناصر شناسایی شده شامل Si، Zr، C و B هستند. با توجه به نحوه توزیع عناصر و مطالعات قبلی انجام شده در این زمینه [۱۴] می توان نتیجه گرفت که ریزساختار حاوی ZrC و  $ZrB_2$  با رنگ تقریباً خاکستری و SiC با رنگ سیاه است. برای شناسایی نانوالیاف کربنی، سطح شکست نمونه بررسی شد. شکل ۳ تصویر سطح شکست نمونه ۵ را نشان می دهد. با توجه به تحلیل نقطه ای، نقاط ۳۴۲ و ۳۴۳ مربوط به نانوالیاف کربن است.



شکل ۱- تصویر XRD از کامپوزیت ۵.

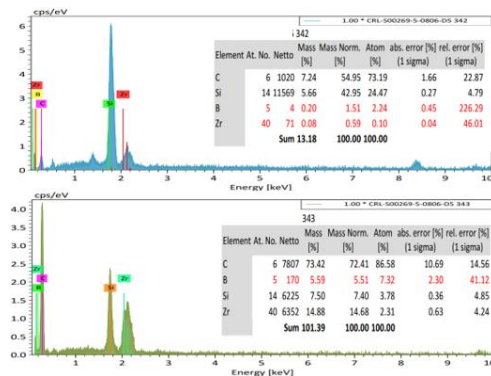
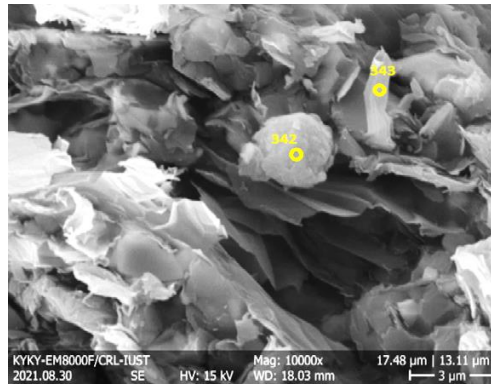
جدول ۴- واکنش های شیمیایی بین پودرهای اولیه و ناخالصی های اکسید همراه با  $\Delta G_{1800}^{\circ}$  آن ها.

Reaction	$\Delta G_{1800}^{\circ}$
$5Cnf + B_2O_3(l) + ZrO_2 = ZrB_2 + 5CO(g)$ (1)	-53.78
$3Cnf + ZrO_2 = 2CO(g) + ZrC$ (2)	-10.4
$3Cnf + SiO_2 = SiC + 2CO(g)$ (3)	-21.6
$ZrB_2 + SiC = ZrC + B_4C$ (4)	108.19



شکل ۲- آنالیز نقطه ای (سطح) نمونه ۵.



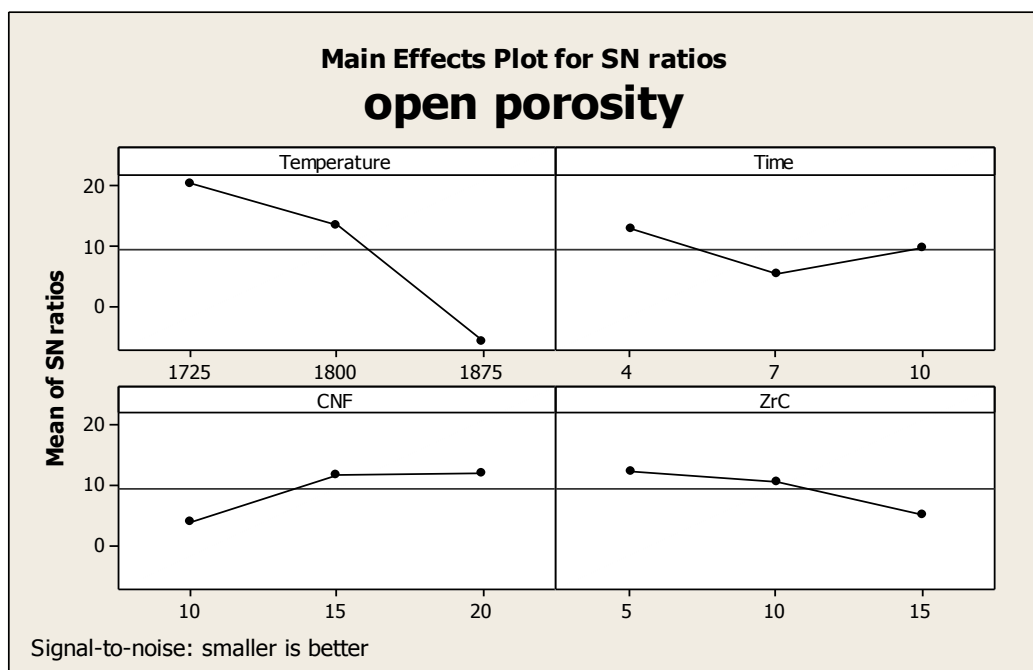


شکل ۳- آنالیز نقطه ای (سطح شکست) نمونه ۵.

### ۳-۲- تخلخل و سختی

درصد تخلخل های باز به عنوان معیاری برای ارزیابی میزان چگالش کامپوزیت های ساخته شده، اندازه گیری و در جدول ۲ ارائه شده است. واضح است که نمونه ۸ با ترکیب شیمیایی  $ZrB_2-25Vol\%SiC-15ZrC-10CNF$  تف جوشی شده در دمای  $1875^\circ C$ ، زمان ۷ دقیقه دارای کمترین میزان تخلخل (تقریباً صفر (۱/۰٪)) می باشد: به این معنی که نمونه ۸ تقریباً به طور کامل تف جوشی شده است. در مقابل در نمونه یک که حاوی  $10CNF$  و  $5Vol\%ZrC$  می باشد و در دمای  $1725^\circ C$  و زمان ۴ دقیقه تف جوشی شده، بیشترین میزان تخلخل (۱۲٪) ایجاد شده است. با توجه به اینکه هر چهار متغیر درصد کاربیدزیرکونیوم، نانوالیاف کربن، دما و زمان در این دو نمونه متفاوت می باشد، به منظور مشخص نمودن تأثیر هر یک از متغیرها بر میزان تخلخل، میزان S/N هر ۹ نمونه با استفاده از نرم افزار MINITAB و در ادامه نمودارهای S/N تخلخل برحسب هر یک از آن ها به طور جداگانه رسم شد (شکل ۴). واضح است که افزایش دما به طور پیوسته سبب کاهش تخلخل ها می شود. زمان تف جوشی نیز تا ۷ دقیقه کاهش تخلخل ها شده ولی افزایش بیش تر آن تأثیر محسوسی ندارد. حضور  $ZrC$  نیز سبب کاهش میزان تخلخل می شود که دلیل آن تشکیل محلول جامد با  $ZrB_2$  است. افزودن نانوالیاف کربن تا حدودی سبب افزایش تخلخل در نمونه می شود که دلیل آن آگلومره یا کلوخه ای شدن

نانوالیاف کربن باشد. نصیری و همکارانش [۱۵] تأثیر الیاف کربن خرد شده را بر تراکم و خواص مکانیکی نانوکامپوزیت ZrB<sub>2</sub>-SiC-Cf تهیه شده با روش پخت بدون فشار در دماهای □ ۲۱۰۰ و □ ۲۱۵۰ بررسی کردند. آن‌ها از پودرهای ZrB<sub>2</sub> و SiC به ترتیب در ۱۰ میکرومتر و ۴۰ نانومتر و الیاف کربن با قطر ۱/۵ و طول ۱۵۰ میکرومتر استفاده کردند و همین نتیجه را گزارش کردند (افزایش تخلخل با صعود فیبر کربن). همان طور که قبلاً ذکر شد، Cnf از طریق واکنش‌های (۱) تا (۳) با ناخالصی‌های اکسید و اکنش می‌دهد (جدول ۴)، و ZrC، SiC، ZrB<sub>2</sub> و جدید را همراه با محصولات گازی مانند CO در طی فرآیندهای تف جوشی ایجاد می‌کند. اول، آزادسازی محصولات گازی با افزایش مقدار الیاف کربن افزایش می‌یابد و منجر به افزایش تخلخل می‌شود. دوم، تفاوت در ضریب انبساط حرارتی بین الیاف کربن، SiC و ZrB<sub>2</sub> منجر به القای تنش کششی و فشاری در فاز زمینه و فاز ثانویه می‌شود و در نتیجه منجر به ایجاد تخلخل در سطح مشترک می‌شود. هم‌چنین با افزایش مقدار الیاف کربن، تجمع آن‌ها افزایش می‌یابد که متعاقباً از پخت پذیری کامل کامپوزیت جلوگیری می‌کند و باعث ایجاد تخلخل می‌شود. به منظور تعیین میزان اهمیت هر یک از متغیرها بر درصد تخلخل، از آنالیز واریانس استفاده شد. نتایج آنالیز واریانس درصد تخلخل‌ها در جدول ۵ آورده شده است. مشاهده می‌شود که دما، نانو الیاف کربن، کاربرد زیرکونیوم و زمان به ترتیب با ۷۸/۳، ۰/۹، ۶/۴ و ۶/۳ بیش‌ترین تا کمترین میزان تأثیر را بر میزان تخلخل دارا می‌باشند. مشخص است که دما موثرترین فاکتور بر میزان تخلخل نمونه می‌باشد و سایر فاکتورها در این تحقیق از تأثیر بسیار کمتری برخوردار می‌باشند.

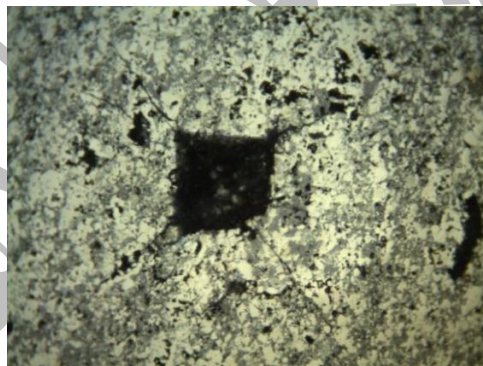


شکل ۴- منحنی های S/N تخلخل باز در برابر T, t, ZrC, Cnf

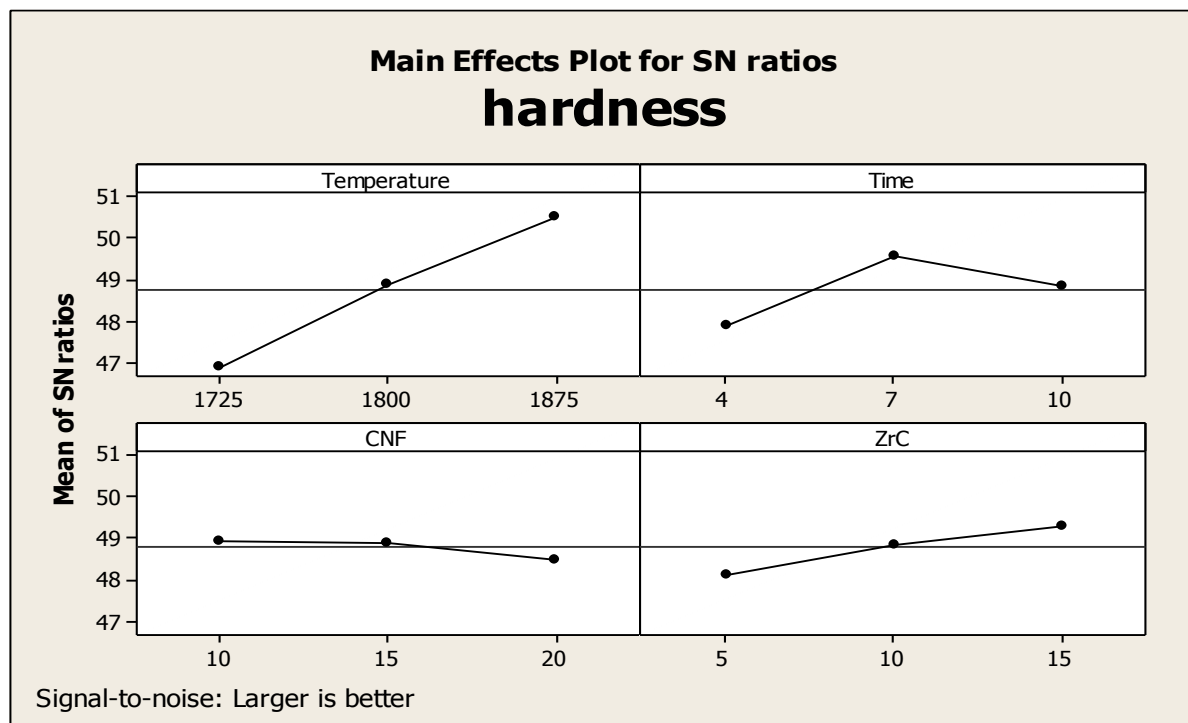
برای اندازه گیری سختی با روش ماکرو ویکرز، روی سطح پولیش شده هر نمونه ۵ ایندنت ایجاد شد. شکل ۵، اثر ایندنت ایجاد شده در نمونه ۸ را نشان می دهد. اعداد سختی به دست آمده تمامی کامپوزیت های تفجوشی شده در جدول ۴ گزارش شده است. بیش ترین میزان سختی در نمونه ۸ و معادل ۴۰۰ ویکرز و کمترین میزان آن در نمونه یک و معادل ۱۹۰ ویکرز به دست آمد. مقادیر S/N سختی تمام نمونه ها در جدول ۳ لیست شده است؛ با استفاده از این مقادیر و نرم افزار minitab، نمودارهای S/N سختی برحسب متغیرهای تحقیق در شکل ۶ ارایه شده است. مشاهده می شود که میزان سختی با افزایش دما از ۱۷۲۵ تا ۱۸۷۵ درجه سانتی گراد به طور پیوسته افزایش می یابد. با توجه به مطالعات انجام شده [۱۴] مشخص شده که اندازه دانه ریزساختار و میزان تخلخل موجود در آن دو عامل موثر بر سختی، می باشند. معمولاً افزایش دما کاهش میزان تخلخل و افزایش اندازه را به دنبال دارد. با توجه به شکل ۴ و نتایج جدول ۵ نتیجه گیری شد که دما موثرترین عامل بر میزان بوده که با افزایش آن، تخلخل به طور چشمگیری کاهش می یابد. از سوی دیگر، در کار قبلی [۱۱] مشخص شد که افزایش دما سبب افزایش اندازه دانه می شود. از این رو، دو عامل میزان تخلخل و اندازه دانه در تقابل با یکدیگر می باشند. روند مشاهده شده در نمودار S/N دما در شکل ۶، بیانگر آن است که کاهش تخلخل در مقایسه با اندازه دانه عامل موثرتری در سختی نهایی نمونه می باشد. البته این موضوع می تواند ناشی از کارایی فرآیند SPS در کنترل اندازه دانه نیز باشد.

بررسی پارامتر زمان بر سختی (شکل ۶) نشان می دهد که تا زمان تفجوشی ۷ دقیقه، روند نمودار افزایشی و پس آن کاهش یافته است که با توجه به عملکرد مشابه زمان تفجوشی در مقایسه با دما بر دو پارامتر اندازه دانه و تخلخل، می توان علت این مسئله را به افزایش اندازه دانه در زمان ۱۰ دقیقه نسبت داد. علاوه بر پارامترهای فرآیند ساخت (دما و زمان تفجوشی)، ترکیب شیمیایی نیز از جمله عوامل موثر بر اندازه دانه و تخلخل و در نتیجه سختی می باشد. مشاهده می شود که حضور ZrC در ریزساختار در مقادیر ۵، ۱۰ و ۱۵ درصد حجمی، سبب افزایش سختی می شود. با توجه به نمودار تأثیر ZrC بر تخلخل (شکل ۴) و آنچه پیش تر گفته شد، کاربیدزیرکونیوم تأثیر کمی بر میزان تخلخل دارد. در واقع دلیل اصلی افزایش سختی با حضور ZrC، عملکرد آن بعنوان یک ممانعت کننده از رشد دانه می باشد.

بررسی نمودار نانوالیاف کربن بیانگر عدم تأثیر محسوس آن بر سختی می باشد. کاهش اندک رخ داده شده در سختی در حضور ۱۵ درصد حجمی نانوالیاف کربن نیز ناشی از اثر منفی بر کاهش تخلخل می باشد. میزان اهمیت چهار متغیر مورد بررسی بر سختی، با استفاده آنالیز واریانس در جدول ۶ ارایه شده است. دما و زمان با ۷۴/۳ و ۱۵/۹ درصد به ترتیب مؤثرین عوامل بر سختی می باشند. پس از آن، ZrC با ۸/۳٪ و CNF با ۱/۵٪ قرار دارند.



شکل ۵- اثر ایندنت ویکرز و مسیر ترک نمونه ۸.



شکل ۶- منحنی های S/N سختی در برابر T, t, ZrC, Cnf

جدول ۵- نتایج ANOVA نشان دهنده اهمیت فاکتورهای SPS بر سختی.

پارامترهای فرآیند	درجه آزادی (DOF)	مجموع مربعات (S)	واریانس (V)	مجموع خالص (S')	درصد مشارکت P(%)
دمای تفجوشی	۲	۱۹/۶۰۶۰	۹/۸۰۳۰۰	۱۹/۶۰۶۰	۷۴/۳
زمان ماندگاری	۲	۴/۲۵۰۴	۲/۱۲۵۲۲	۴/۲۵۰۴	۱۵/۹
نانو الیاف کربن	۲	۰/۳۶۶۱	۰/۱۸۳۰۴	۰/۳۶۶۱	۱/۵
کاربید زیرکونیوم	۲	۲/۱۲۲۲	۱/۰۶۱۴۵	۲/۱۲۲۲	۸/۳
خطای باقیمانده	۰				
مجموع	۸	۲۶/۳۴۵۴			۱۰۰

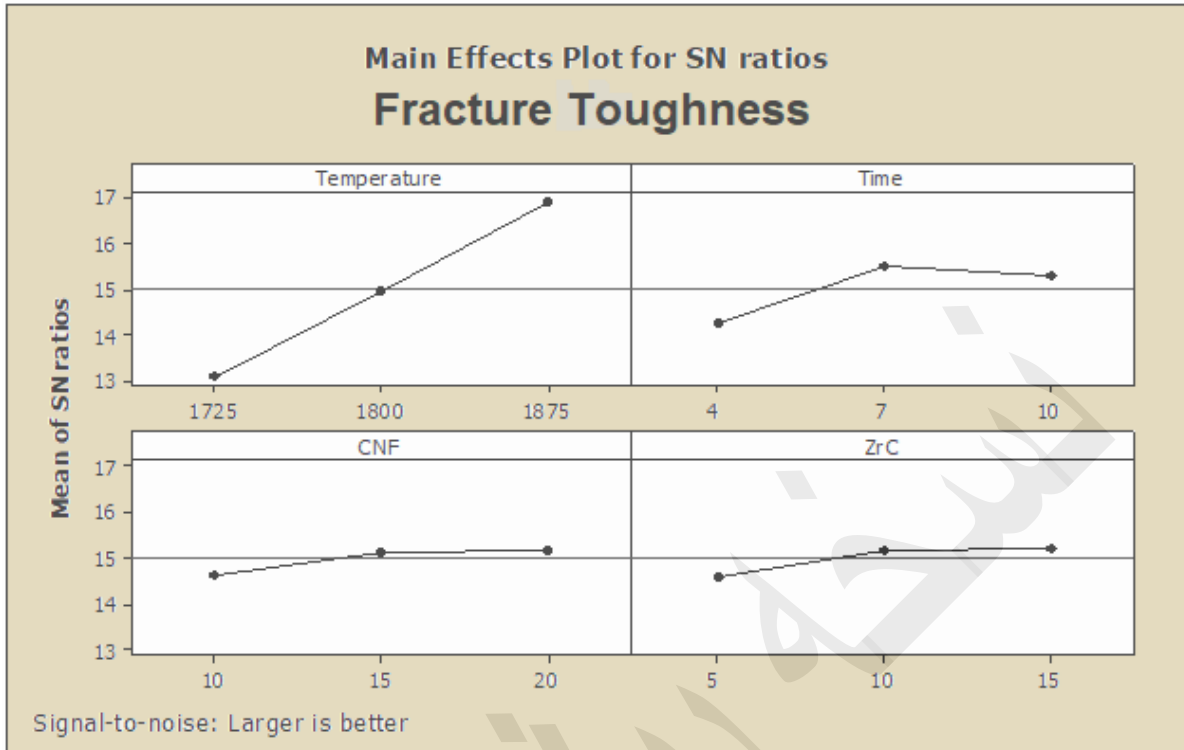
### ۳-۳- چقرمگی شکست

به منظور بررسی چقرمگی شکست کامپوزیت های ساخته شده، ابتدا مقادیر سیگنال به نویز آن ها با استفاده از نرم افزار minitab به دست آمد (جدول ۴). در ادامه با استفاده از این مقادیر، نمودارهای سیگنال به نویز چقرمگی شکست برحسب متغیرهای دما، زمان، کاربید زیرکونیوم و نانوالیاف کربن در شکل ۷ رسم شده است. مشاهده می شود که با افزایش دما، از ۱۷۲۵ تا ۱۸۷۵ درجه سانتی گراد، چقرمگی شکست به طور پیوسته افزایش می یابد. طبق مطالعات پیشین [۱۱] میزان تخلخل های موجود در ریزساختار و اندازه دانه فاز ثانویه از

جمله عوامل مؤثر بر چقرمگی شکست می باشند به نحوی که با کاهش درصد تخلخل ها و اندازه دانه فاز ثانویه، چقرمگی بهبود می یابد. با توجه به اینکه در این تحقیق افزایش دما، از سویی کاهش میزان تخلخل ها را در پی دارد و از سویی دیگر، به دلیل کارآمدی فرآیند SPS در جلوگیری از افزایش قابل توجه اندازه دانه [۱۱]، رشد چشمگیری در اندازه دانه رخ نداده است، افزایش دما، بهبود چقرمگی شکست را به همراه دارد. با توجه به شکل ۷، بیشترین میزان چقرمگی شکست در زمان ۷ دقیقه رخ داده و افزایش بیش تر زمان ماندگاری تا ۱۰ دقیقه سبب کاهش چقرمگی شکست نمونه شده است. بررسی روند تغییرات درصد تخلخل (شکل ۴) نشان می دهد که کمترین میزان تخلخل در زمان ۷ دقیقه رخ داده و در مقادیر بیش تر تغییر چندانی رخ نمی دهد، از این رو بهبود چقرمگی شکست را می توان به کاهش میزان تخلخل نسبت داد.

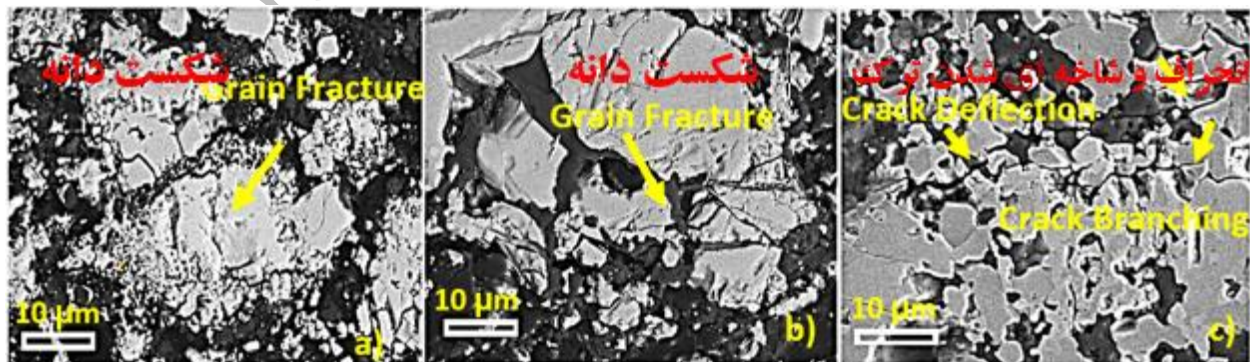
به علاوه بررسی ترکیب شیمیایی نمونه ها نشان می دهد (شکل ۷)، افزودن کاربیدزیرکونیوم و نانوالیاف کربن تا مقادیر ۱۰ درصد حجمی سبب افزایش چقرمگی شکست شده و با افزودن مقادیر بیش تر (۱۵ درصد حجمی) تقریباً ثابت باقی می ماند. اثر مثبت کاربیدزیرکونیوم بر چقرمگی شکست ناشی از عملکرد آن در جلوگیری از رشد دانه می باشد [۱۱]. به علاوه همان گونه که در بخش قبلی گفته شد [۱۱] کاربیدزیرکونیوم، از طریق تشکیل محلول جامد سبب کاهش میزان تخلخل می شود که بهبود چقرمگی شکست را به همراه دارد.

با اعمال انرژی شکست توسط نوک فرو رونده ویکرز (ایندنت)، عموماً زمینه سرامیکی شکسته می شود، اما الیاف کربن با پل زدن در مسیر ترک ها، از شکستن زمینه جلوگیری می کند و استحکام شکست را تقویت می نماید. بهبود چقرمگی شکست با حضور نانوالیاف کربن را می توان ناشی از اثر آن بر فعال کردن مکانیزم های چقرمه شدن چون انحراف ترک و شاخه ای شدن نسبت داد. چرا که طی این مکانیزم ها، ترک مسیر پر پیچ و خم تری را طی کرده و از این رو انرژی بیش تری را مصرف می کند که در نهایت سبب افزایش چقرمگی می شود. به منظور بررسی مکانیزم های چقرمه شدن، مسیر انتشار ترک در نمونه های ۲ و ۵ و ۸ در شکل ۸ ارائه شده است.



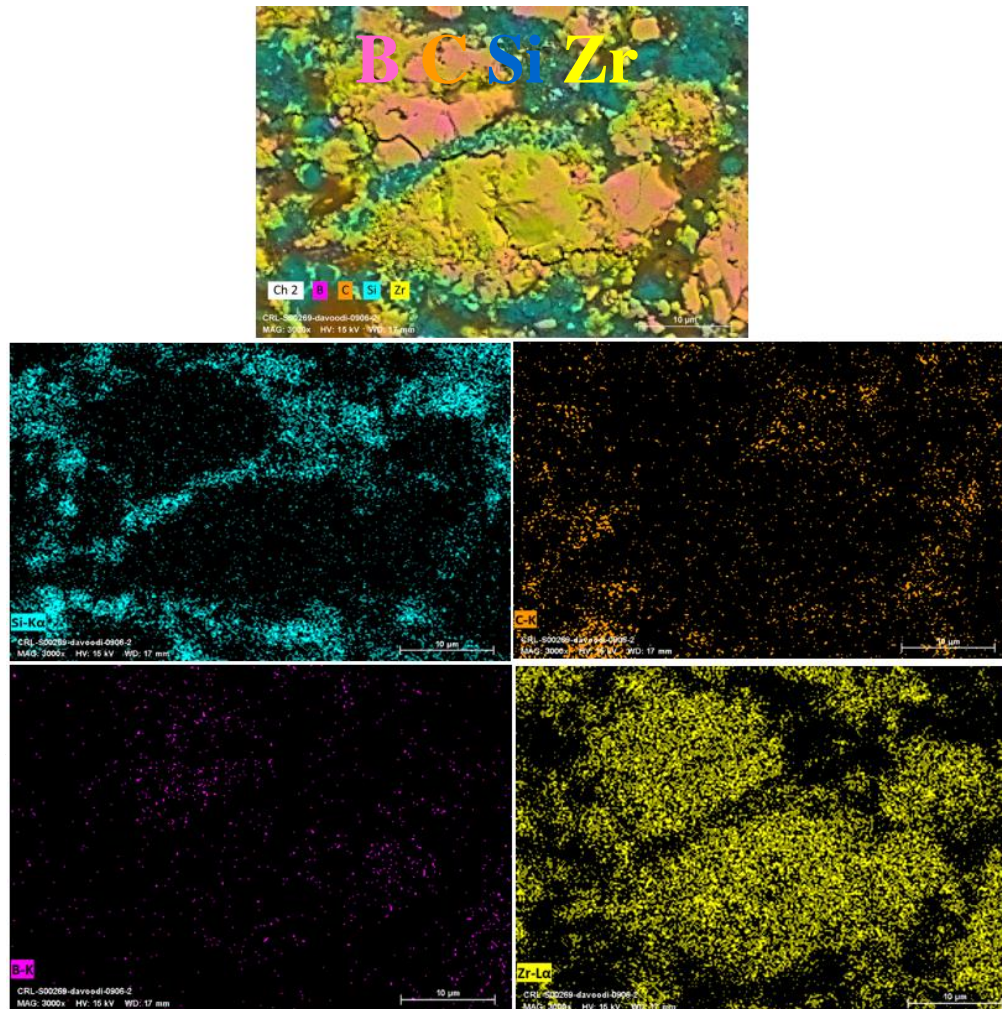
شکل ۷- منحنی های S/N چقرمگی شکست در برابر T, t, ZrC, Cnf  
جدول ۶- نتایج ANOVA نشان دهنده اهمیت فاکتورهای SPS بر چقرمگی شکست.

پارامترهای فرآیند	درجه آزادی (DOF)	مجموع مربعات (S)	واریانس (V)	مجموع خالص (S')	P(%) درصد مشارکت
دمای تفسجوشی	۲	۲۱/۳۲۲۸	۱۰/۶۶۱۴	۲۱/۳۲۲۸	۸۴/۰
زمان ماندگاری	۲	۲/۶۵۴۳	۱/۳۲۷۲	۲/۶۵۴۳	۱۰/۵
محتوی Cnf	۲	۰/۵۵۶۸	۰/۲۷۸۴	۰/۵۵۶۸	۲/۲
محتوی ZrC	۲	۰/۸۰۵۸	۰/۴۰۲۸	۰/۸۰۵۷	۳/۳
خطای باقیمانده	۰				
مجموع	۸	۲۵/۳۳۹۷			۱۰۰



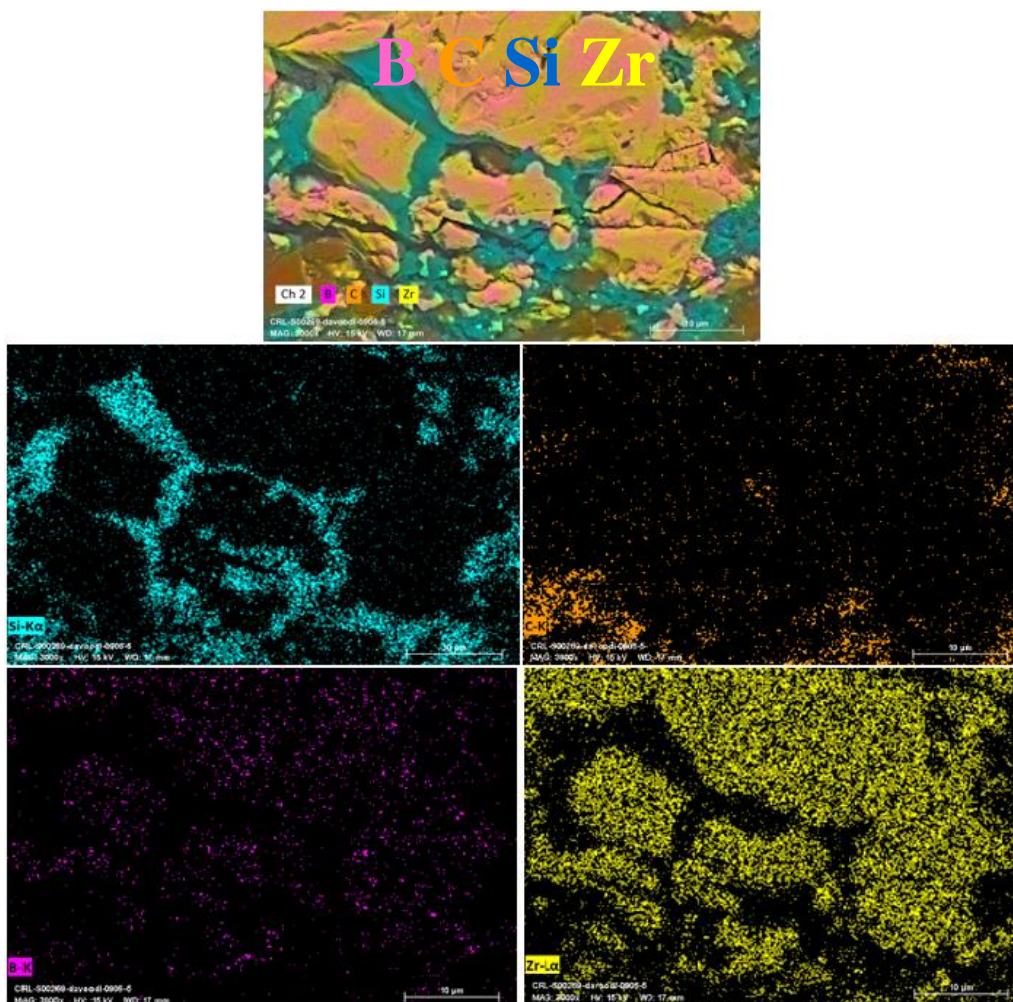
شکل ۸- تصاویر FE-SEM از انتشار ترک کامپوزیت های (الف) نمونه ۲، (ب) نمونه ۵، و (ج) نمونه ۸ (تورفتگی ترک)

هم چنین تصاویر نقشه توزیع عناصر (map) در مسیر ترک نیز در شکل های ۹ و ۱۰ آمده است. مقادیر چقرمگی شکست نمونه های ۲، ۵ و ۸ به ترتیب ۵، ۸/۵ و ۷/۳ مگا پاسکال. جذر متر به دست آمد (جدول ۴). بررسی تصاویر مسیر انتشار ترک در این نمونه ها (شکل ۸) نشان می دهد که در نمونه ۸، مکانیزم های انحراف و انشعاب ترک بیش تری فعال شده و ترک مسیر پر پیچ و خم تری را طی کرده و در نتیجه انرژی بیش تری را مصرف نموده و این باعث شده است که مقدار چقرمگی شکست در این نمونه نسبت به سایر نمونه ها بالاتر باشد.



شکل ۹- تحلیل نقشه عنصری اثر ایندنت ماکرو ویکرز در نمونه ۲.





شکل ۱۰- تحلیل نقشه عنصری اثر ایندنت ماکرو ویکرز در نمونه ۵.

#### ۴- نتیجه گیری

۹ عدد سرامیک پایه  $ZrB_2-SiC$  با مقادیر مختلف افزودنی های  $ZrC$  و  $CNF$  و شرایط فرآوری (دماهای ۱۷۲۵، ۱۸۰۰ و ۱۸۷۵ °C، زمان های ۴ و ۷ و ۱۰ دقیقه) از طریق روش SPS طبق آرایه L۹ تف جوشی شد. بر این اساس نتایج ذیل حاصل شده است.

- از آنجا که با افزایش دما و زمان فرآیند، تخلخل به طور چشم گیری کاهش یافت و کاهش تخلخل مؤثرترین عامل بر سختی و چقرمگی نهایی نمونه ها است، لذا میزان سختی و چقرمگی شکست نیز افزایش یافته، که دلیل اصلی آن کارآمد بودن فرآیند sps در کنترل اندازه دانه است. بر اساس آنالیز واریانس دما و زمان مؤثرترین

متغیرها بر چقرمگی شکست (به ترتیب با سهم ۰.۸۴٪ و ۰.۱۰/۵٪) و سختی (با سهم ۰.۷۴/۳٪ و ۰.۱۵/۹٪) گزارش شده است.

- فاز ZrC سنتز شده درجا که چگالی بالاتری نسبت به دیگر فازها دارد به ذرات ZrB<sub>2</sub> و ZrC پیوسته و باعث تقویت رفتار تف جوشی نمونه ها شده است. حضور ZrC سبب کاهش میزان تخلخل می شود که دلیل آن تشکیل محلول جامد با ZrB<sub>2</sub> است. علت اصلی افزایش سختی با حضور ZrC، عملکرد آن به عنوان یک ممانعت کننده از رشد دانه است. افزودن درصد حجمی CNF تا حدودی سبب افزایش سختی و چقرمگی شکست شده است.

- نمونه ۸ با ترکیب شیمیایی ZrB<sub>2</sub>-25Vol%SiC-15ZrC-10CNF پخته شده در دمای ۱۸۷۵ درجه سانتی گراد به مدت ۷ دقیقه دارای بیشترین میزان سختی ویکرز (۳۳±۴۰ کیلوگرم بر میلی متر مربع) و چقرمگی شکست (۰/۴±۷/۳ مگاپاسکال. جذر متر) است. بررسی انتشار مسیر ترک نشان داد فعال شدن مکانیزم های سخت کننده مانند انحراف ترک و انشعاب در این نمونه، منجر به افزایش چقرمگی شکست نسبت به نمونه های دیگر شده است.

- در مجموع هم افزایی نانو الیاف کربن و زیرکونیوم کاربید تا ۱۵ درصد حجمی، اثر مثبت و سازنده ای در بهبود خواص فیزیکی، مکانیکی و نیز ریزساختار ایفا نمودند.

## مراجع

- [1] J.K. Sonber, et al., "Effect of CrSi<sub>2</sub> and HfB<sub>2</sub> addition on densification and properties of ZrB<sub>2</sub>," *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 31, no.2, pp. 125-131, (2012).
- [2] T.G. Aguirre, et al., "Processing and microstructure of ZrB<sub>2</sub>-SiC composite prepared by reactive spark plasma sintering," *Results in Materials*, vol.11, no.1, pp. 200-217, (2021).
- [3] I. Farahbakhsh, Z. Ahmadi, M. Shahedi Asl, "Densification, "microstructure and mechanical properties of hot pressed ZrB<sub>2</sub>-SiC ceramic doped with nano-sized carbon black," *Ceramics International*, vol. 43, no. 11, pp. 8411-8417. (2017).
- [4] M. Shahedi Asl, et al., "Role of graphite nano-flakes on the characteristics of ZrB<sub>2</sub>-based composites reinforced with SiC whiskers," *Diamond and Related Materials*, vol. 10, no.5, pp. 1077-1086, (2020).
- [5] E.W. Neuman, G.E. Hilmas, W.G. Fahrenholtz, "Processing, microstructure, and mechanical properties of large-grained zirconium diboride ceramics," *Materials Science and Engineering, A*, vol. 1, no.2, pp. 196-204, (2016).

- [6] M.R. Derakhshandeh, et al., "Fabrication of  $(\text{Ti}_x\text{Zr}_{1-x})\text{B}_2-(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{N}$  composites by reactive spark plasma sintering of  $\text{ZrB}_2\text{-TiN}$ ," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 10, no.5, pp. 887-899, (2021).
- [7] Z. Wang, Z. Wu, G. Shi, "The oxidation behaviors of a  $\text{ZrB}_2\text{-SiC-ZrC}$  ceramic," *Solid State Sciences*, vol. 13, no.3, pp. 534-538, (2011).
- [8] M. Shahedi Asl, I. Farahbakhsh, B. Nayebi, "Characteristics of multi-walled carbon nanotube toughened  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$  ceramic composite prepared by hot pressing," *Ceramics International*, B, vol. 42, no.1, pp. 1950-1958, (2016).
- [9] M. Shahedi Asl, B. Nayebi, and M. Shokouhimehr, "TEM characterization of spark plasma sintered  $\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ -graphene nanocomposite," *Ceramics International*, vol. 44, no.13, pp. 15269-15273, (2018).
- [10] F. Monteverde, C. Melandri, and S. Guicciardi, "Microstructure and mechanical properties of an  $\text{HfB}_2+30\text{vol.}\%$   $\text{SiC}$  composite consolidated by spark plasma sintering," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 100, no.2, pp. 513-519, (2006).
- [11] G. Davoudi, et al., "Applying the Taguchi to Optimization the densification, and flexural strength of  $\text{ZrB}_2\text{-SiC-ZrC-CNFs}$ ," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 301, no.1, pp. 127625-127633, (2023).
- [12] M. Shahedi Asl, et al., "Effects of carbon additives on the properties of  $\text{ZrB}_2$ -based composites, A review," *Ceramics International*, vol. 44, no.7, pp. 7334-7348, (2018).
- [13] S. Zhou, et al., "Microstructure, mechanical properties and thermal shock resistance of zirconium diboride containing silicon carbide ceramic toughened by carbon black," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 122, no.2, pp. 470-473, (2010).
- [14] A. Rezapour, Z. Balak, "Fracture toughness and hardness investigation in  $\text{ZrB}_2\text{-SiC-ZrC}$  composite," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 241, no.4, pp. 122284-122396, (2020).
- [15] Z. Nasiri, M. Mashhadi, A. Abdollahi, "Effect of short carbon fiber addition on pressureless densification and mechanical properties of  $\text{ZrB}_2\text{-SiC-Csf}$  nanocomposite," *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, vol. 51, no.2, pp. 216-231, (2015).
- [16] Z. Balak, et al., "Taguchi design and hardness optimization of  $\text{ZrB}_2$ -based composites reinforced with chopped carbon fiber and different additives and prepared by SPS," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 639, no.1, pp. 617-625, (2015).

## واژه نامه

English	فارسی
Spark plasma sintering (SPS)	اسپارک پلاسما زینترینگ
Ultra High Temperature Ceramics (UHTCs)	سرامیک‌های فوق دما بالا
Sintering	تف جوشی
$\text{ZrB}_2\text{-SiC}$ Composite based (ZS)	کامپوزیت‌های پایه دی بوراید زیرکونیوم
Zirconium carbide (ZrC)	زیرکونیوم کارباید
Silicon carbide (SiC)	سیلیکون کارباید
Carbon nano fiber (CNFs)	نانو الیاف کربن
Additive	افزودنی

Synergic	هم‌افزایی
Anisotropic	ناهمسانگرد
Self-diffusion coefficient	ضریب خود نفوذ
In-situ synthesise	سنتز درجا
Solid solution	محلول جامد
Physical properties	خواص فیزیکی
Mechanical properties	خواص مکانیکی
Densification	چگالش
Open porosity	تخلخل باز
Identify phases	شناسایی فازها
Microstructure	ریزساختار
Sinter ability	پخت پذیری
Propagation	انتشار
Agglomeration	کلوخه شدن
Three-point bending test	تست خم کاری سه نقطه
Flexural strength	استحکام خمشی
Vickers hardness	سختی ویکرز
Indent	گوه فرو رونده
Single point notch beam test (SENB)	تست تیر بریدگی تک لبه
Fracture toughness	چقرمگی شکست
Crack deflection	انحراف ترک
Crack branching	انشعاب ترک
Fiber debonding	گسیختگی الیاف
Grain fracture	شکست ذره
Optimization	بهینه‌سازی
Design of experiment	طراحی آزمایش‌ها
Taguchi method	روش تاگوچی
Orthogonal array	آرائه متعامد
Analysis of variance (ANOVA)	تحلیل واریانس
Dwell time	زمان نگهداری
Ball mill	آسیاب گلوله‌ای
Scanning electron microscope (SEM)	میکروسکوپ الکترونی روبشی
Field emission scanning electron microscope (FE-SEM)	میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی
Transmission electron microscope (TEM)	میکروسکوپ الکترونی عبوری
X-ray diffraction analysis (XRD)	آنالیز پراش اشعه پرتو ایکس
Energy dispersive X-ray spectroscopy analysis (EDS)	طیف سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس

Mapping analysis (MAP)

Morphology

Thermal shock

آنالیز عنصری

ظاهر شناسی

شوگ حرارتی

موسسه پلیسپین