



مهندس زینب تاداس مولف
اصلی این مقاله، دانشجوی
کارشناسی ارشد دانشگاه
آزاداسلامی واحد علوم و
تحقیقات سیرجان می‌باشد.

مروری بر یافته‌های جدید کامپوزیت بین فلزی

B₄C به همراه SiC-MoSi₂

زینب تاداس^۱، محمد اسدی^۲

^۱ گروه مهندسی مواد- خوردگی و حفاظت از مواد، پردیس علوم و تحقیقات سیرجان، دانشگاه آزاد اسلامی سیرجان
^۲ گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه آزاد اسلامی واحد یادگار امام خمینی (ره)

چکیده: دی-سیلیساید مولیبدن دارای نقطه ذوبی در حدود ۲۰۳۰°C است و به عنوان گزینه مناسبی جهت کاربردهای دمای بالا است. همچنین این ماده مقاومت عالی در برابر خوردگی و اکسیداسیون داشته و جهت کاربرد در محیط‌های خورنده توصیه شده است. مواد پایه MoSi₂ در صنایع زیادی به کار گرفته شده است که این کاربردها از خواص مکانیکی دمای بالای این ماده با ترکیبی از دیگر خواص از قبیل هدایت الکتریکی، مقاومت به خوردگی و اکسیداسیون ناشی می‌شود. اثر SiC و B₄C بر زمینه MoSi₂ بر روی میکروساختار و خواص مکانیکی در دمای اتاق بررسی شده است. ضرائب انبساط حرارتی آن‌ها (CTE) نیز تا دمای ۱۲۰۰°C به وسیله آنالیز حرارتی مکانیکی (TMA) ارزیابی شده است. نتایج آزمایشگاهی نشان می‌دهد که فاز تقویت شده Mo₂B₅ در کامپوزیت MoSi₂/SiC/B₄C به روش پرس گرم تهیه شده شکل گرفته شده است. هم فاز Mo₂B₅ و هم فاز SiC رفتار مکانیکی MoSi₂ را به طور قابل ملاحظه ای بهبود می‌بخشند. علاوه بر آن، میزان SiC تا حد ۴۰٪ حجمی می‌تواند به کامپوزیت MoSi₂ همراه با B₄C اضافه شود. در نتیجه، کامپوزیت MoSi₂/SiC/B₄C به صورت هموژن و چگال بدست می‌آید که متعاقباً استحکام خمشی و چقرمگی شکست بالایی دارد. در عین حال، ضریب انبساط حرارتی (CTE) کامپوزیت به صورت خطی با افزایش میزان SiC کاهش می‌یابد و زمانی که تا ۴۰٪ حجمی SiC اضافه می‌شود، CTE کامپوزیت نسبت به MoSi₂ خالص ۲۱٪ افزایش می‌یابد. کامپوزیت MoSi₂/SiC/B₄C یک سیستم بسیار مهم برای توسعه کاربردهای جدید در دماهای بالا است به خصوص جهت استفاده در کاربردهای پوششی دما بالا.

کلمات کلیدی: کامپوزیت، دی سیلیساید مولیبدن، پرس گرم، B₄C

۱- مقدمه

دی سیلیساید مولیبدن MoSi₂ به طور گسترده‌ای به عنوان یک ترکیب ساختاری دما بالا و پوشش محالظ دما بالا در رشته هوافضا، المان‌های حرارتی در تکنولوژی حرارتی و هلدی‌های مدارهای مجتمع در تکنولوژی میکروالکترونیک بر اساس نقطه ذوب بالا در حدود ۲۰۳۰°C، مقاومت به خوردگی و اکسیداسیون عالی، هدایت الکتریکی بالا و دانسیته قابل تأمل (۶.۳۱g/cx^۳) و خواص مکانیکی قابل بهبود مورد استفاده قرار گرفته است. MoSi₂ خواص دما بالا عالی دارد [۱-۴]. می‌تواند تا مدت‌های طولانی تا دمای ۱۵۰۰°C به کار برده شود و تا ۱۷۰۰°C برای مدت کوتاه و دلیل آن شکل‌گیری یک لایه فیلم محافظ سیلیکا بر روی سطح MoSi₂ در دماهای بالاست. MoSi₂ به راحتی در دمای بالا شکل می‌گیرد و علت آن خواص انعطاف پذیری مناسب آن است اما در دمای اتاق سخت شکل می‌پذیرد و علت آن خواص شکننده‌ای است که ناشی از کمبود سیستم‌های برش پلی کریستال‌های MoSi₂ است که شبیه به اغلب ترکیبات بین فلزی است [۲-۵]. متأسفانه، خواص مکانیکی MoSi₂ خالص در دمای بالاتر از دمای اتاق کافی نیست. بنابراین، تاکنون عناصر و ترکیبات زیادی برای تقویت خواص مکانیکی و بهبود مقاومت به اکسیداسیون MoSi₂ به کار گرفته شده‌اند. عناصری همچون (Al, Ti, Ta, Ni, B, C) و اکسیدهای همچون (Sc₂O₃, Y₂O₃) و برایدهایی (Al₂O₃, ZrO₂, B₂O₃) و نیترایدهایی همچون (Si₃N₄)، کاربیدهای همچون (SiC, TiC) و برایدهایی همچون (TiB₂)، در میان آن‌ها افزودن ۲۰٪ حجمی SiC به MoSi₂ به نظر می‌رسد که از بقیه

موثرتر باشد و استحکام و خواص مکانیکی و مقاومت به خزش MoSi_2 را به صورت قابل توجهی بهبود داده است و این در حالی است که هیچ ترکی در سطح مشترک MoSi_2/SiC مشاهده نشده است [1-7].

بیشترین تحقیقات بر روی MoSi_2 برای بهبود ساختار و خواص مکانیکی آن صورت گرفته است. در واقع، بسیار مهم است که عدم همخوانی انبساط حرارتی بین MoSi_2 و ترکیبات سرامیکی در دماهای بالا حذف شود چون MoSi_2 نسبت سرامیک‌های متداول همچون STE MoSi_2 بالاتری دارند. علاوه بر آن، کامپوزیت MoSi_2 با CTE پایین برای بهبود پوشش کامپوزیتی MoSi_2 بر روی آلیاژهای Mo و Nb و حتی مواد سرامیکی بسیار مفید است [8-11].

بر اساس ملاحظات ذکر شده هدف این بررسی کاهش CTE کامپوزیت MoSi_2 به وسیله افزایش درصد حجمی SiC برای بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت MoSi_2 می‌باشد. بُر و کربن عموماً برای تقویت خواص مکانیکی MoSi_2 استفاده می‌شوند و B_4C یک افزودنی نرمال در فرآیند زنیتر سرامیک‌های SiC است. از این نقطه نظر، B_4C با دانسیته 2.51 gr/cm^3 برای بهبود سازگاری بین MoSi_2 و SiC به کار برده می‌شود تا کامپوزیت $\text{MoSi}_2/\text{SiC}/\text{B}_4\text{C}$ با خواص مکانیکی عالی و CTE پایین ساخته شود. مطابق آخرین فن‌آوری این سیستم ماده، کامپوزیت MoSi_2/SiC با تقویت کننده B_4C هنوز گزارش نشده است [1-11].

۲- آزمایشات

کامپوزیت MoSi_2 با 0.5، 1، 2، 4.6 درصد حجمی B_4C ، 20، 40 درصد حجمی SiC با روش hp با فشار 30 Mpa در اتمسفر آرگون تحت فشار 1 Mpa ساخته می‌شود. روش تهیه: پودرهای MoSi_2 و $\beta\text{-SiC}$ و B_4C برای مدت ۲۴ ساعت در متانول آسیاب می‌شوند و بعد از اختلاط و خشک کردن و دانه بندی در یک بلوک‌هایی با ابعاد مشخص در دمایی بین ۱۶۵۰-۱۷۵۰ درجه سانتیگراد HP می‌شوند. در جدول ۱ تهیه کامپوزیت MoSi_2 به روش پرس گرم نشان داده شده است.

آنالیزهای XRD و SEM و EDAX برای آنالیز شیمیایی و میکروساختار اندازه‌گیری دانسیته و CTE تا دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد و استحکام خمشی و میکرو سختی اندازه گیری شد.

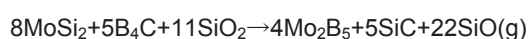
جدول ۱- تهیه کامپوزیت MoSi_2 به روش پرس گرم

Sample no.	SiC content (vol%)	B_4C content (wt%)	Hot-pressing temp. ($^{\circ}\text{C}$)
1	0	0	1650
2	0	4.6	1650
3	20	0	1750
4	20	1.0	1650
5	20	2.0	1650
6	20	4.6	1650
7	40	0.5	1700
8	40	1.0	1700
9	40	2.0	1700
10	40	4.6	1700

۳- نتایج و بحث

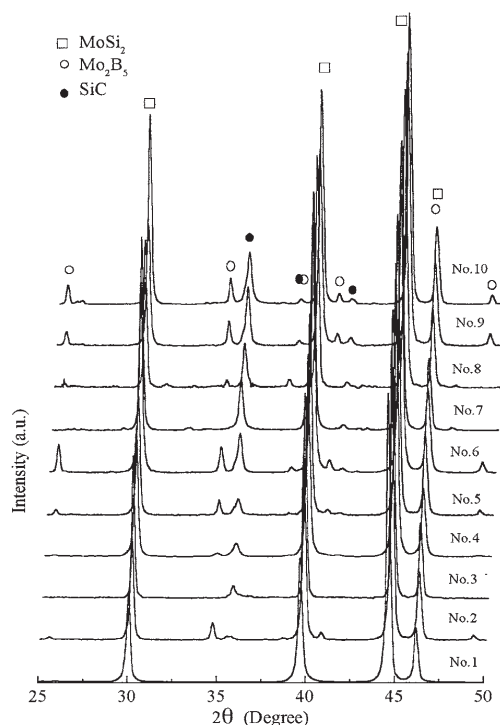
۳-۱- بررسی منحنی XRD

شدت پیک‌های SiC در شرایط ثابت بودن B_4C با افزایش SiC افزایش می‌یابد. اما در نمونه ۲ مشاهده می‌کنید که بدون افزودن SiC و تنها با وجود ۴/۶ درصد حجمی B_4C پیک SiC مشاهده می‌شود. علت این پدیده احتمالاً ناشی از واکنش زیر است:



عدم مقاومت به خزش حضور سیلیکا در دمای بالاست چون سیلیکا نقطه ذوب پایینی دارد. این واکنش باعث احیا سیلیکا در MoSi_2 و در نتیجه بهبود خواص مکانیکی می‌گردد. با افزایش B_4C و ثابت بودن SiC شدت نسبی پیک‌های SiC مستحکم‌تر می‌شود. Mo_2B_5 طی فرایند HP کامپوزیت فوق در دمای ۱۶۵۰-۱۷۵۰ درجه سانتیگراد فاز Mo_2B_5 شکل می‌گیرد و جلو رشد

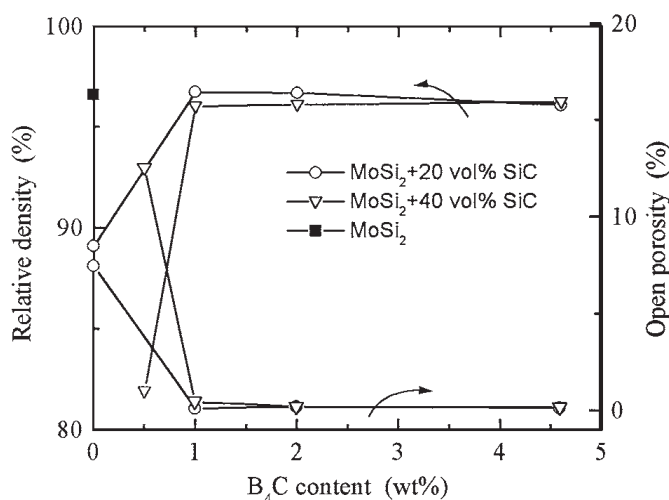
دانه‌های MoSi_2 را گرفته و با افزایش SiC و کاهش B_4C از تشکیل فاز سیلیکا جلوگیری کرده و منجر به بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت می‌گردد. از سوی دیگر از ناهمخوانی زمینه و افزودنی‌ها جلوگیری می‌کند و از این بابت نیز باعث بهبود خواص مکانیکی می‌شود. بنابراین فاز تقویت کننده Mo_2B_5 یک نقش مهم در تعدیل خواص MoSi_2 بازی می‌کند. در کنار این‌ها، یک فاز کوچک SiC در کامپوزیت MoSi_2/SiC مشاهده می‌شود در حالیکه هیچ SiC افزوده نشده است. یک فاز کوچک Si-B نیز مشاهده می‌شود. شکل‌گیری این فاز شبه شیشه‌ای باعث افزایش نرخ خزش در دمای بالا می‌شود.



شکل ۱- الگوهای XRD از MoSi_2 خالص و کامپوزیت $\text{MoSi}_2/\text{SiC}/\text{B}_4\text{C}$ (از نمونه ۱ تا ۱۰).

۳-۲- بررسی دانسیته کامپوزیت $\text{MoSi}_2/\text{SiC}/\text{B}_4\text{C}$ به روش HP

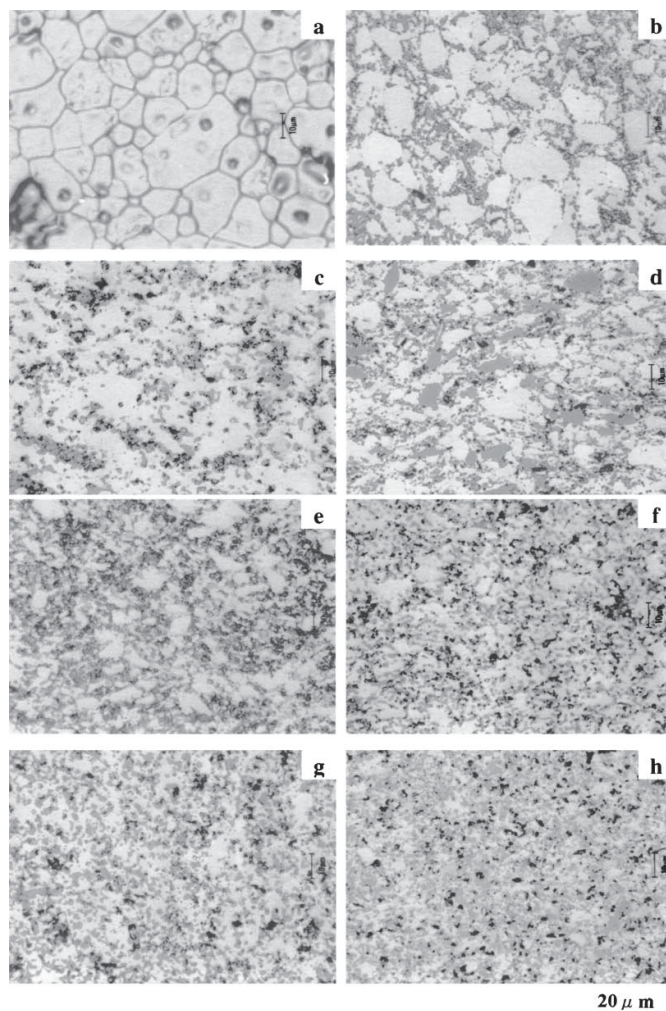
دانسیته نسبی کامپوزیت $\text{MoSi}_2/\text{SiC}/\text{B}_4\text{C}$ با ۴/۶ درصد حجمی B_4C و بعد از فرایند HP در دمای ۱۶۵۰ درجه سانتیگراد از ۹۶/۶۰٪ در MoSi_2 خالص به ۹۷/۷۶٪ می‌رسد. افزودن B_4C دانسیته نسبی را در کامپوزیت فوق به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌دهد. تخلخل‌های باز کامپوزیت بر عکس دانسیته عمل می‌کند. دانسیته نسبی کامل با افزودن ۱٪ حجمی B_4C به کامپوزیت MoSi_2 که حاوی ۲۰ و ۴۰ درصد حجمی SiC است حاصل می‌شود.



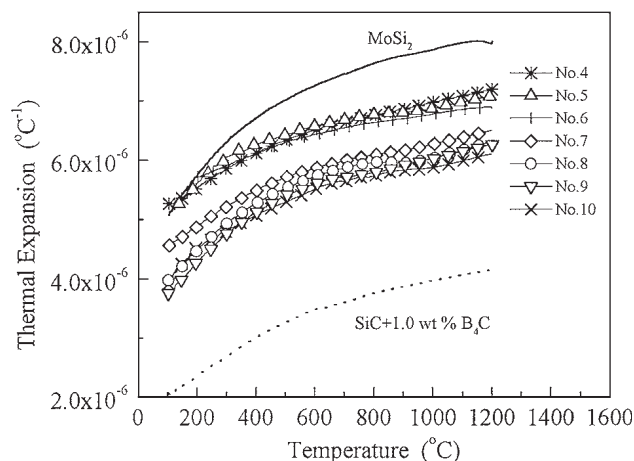
شکل ۲- دانسیته کامپوزیت $\text{MoSi}_2/\text{SiC}/\text{B}_4\text{C}$

۳-۳- بررسی تصاویر ریزساختاری

تصویر a مربوط به MoSi_2 خالص است که نقاط سیاه کوچک مقدار کمی فاز سیلیکاست. تصاویر b, c, مربوط به نمونه‌های حاوی ۲۰٪ SiC و ۱ و ۲ و ۴/۶ درصد حجمی B_4C می‌باشد. نمونه‌های h, g, f, e به ترتیب حاوی ۴۰٪ SiC و ۰/۵ و ۱ و ۲ و ۴/۶ درصد حجمی B_4C می‌باشد. فاز Mo_2B_5 توسط EDAX مشخص می‌شود.

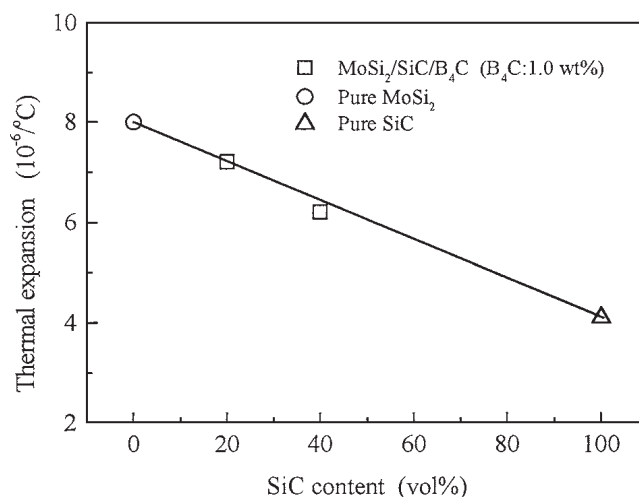


شکل ۳- عکس میکروسکوپ نوری از MoSi_2 خالص و کامپوزیت $\text{B}_4\text{C-SiC-MoSi}_2$ (نمونه ۱)؛ a-d (نمونه ۴-۶)؛ e-h (نمونه ۷-۱۰)



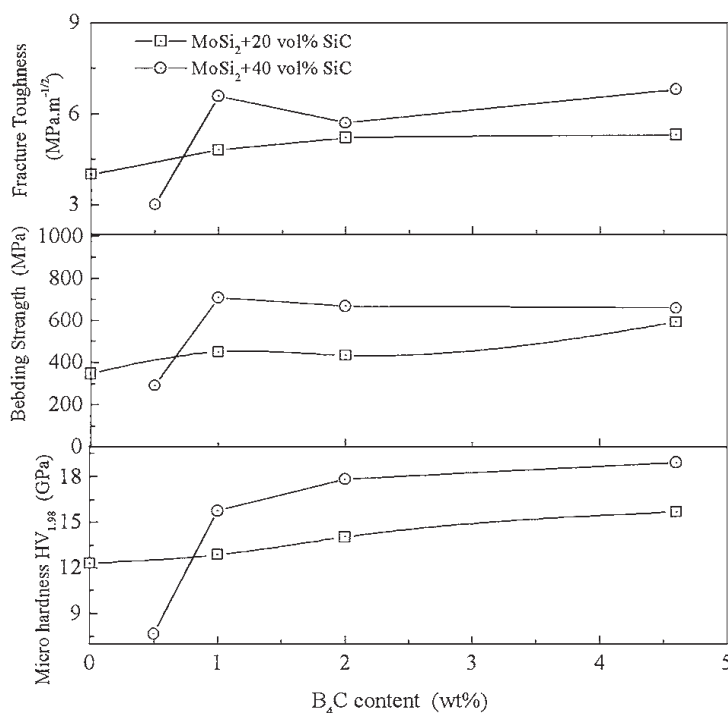
شکل ۴- منحنی‌های CTE کامپوزیت‌های MoSi_2 متنوع بررسی دما و افزودن SiC

منحنی‌های CTE کامپوزیت‌های MoSi_2 متنوع در شکل ۴ نشان داده شده‌اند. CTE با افزایش دما افزایش می‌یابد و افزودن SiC به طور موثری CTE را کاهش می‌دهد. در مقایسه با MoSi_2 خالص CTE کامپوزیت 21% در دمای 1200°C کاهش می‌یابد. پایین‌ترین CTE در کامپوزیت MoSi_2 همراه با 40% حجمی SiC و ۴/۶% حجمی B_4C حاصل می‌شود. شکل 5 تغییرات CTE کامپوزیت‌های MoSi_2 را همراه با ۱% حجمی B_4C در دمای 1200°C نشان می‌دهد که بین MoSi_2 خالص و SiC قرار گرفته است و به صورت خطی با افزایش میزان SiC کاهش می‌یابد. اگرچه، افزودن B_4C فقط یک اثر جزئی بر روی CTE دارد. این بیان می‌کند که تغییر CTE به صورت پایهای وابسته به میزان SiC است.



شکل ۵- تغییرات CTE کامپوزیت‌های MoSi_2 را همراه با ۱% حجمی B_4C در دمای 1200°C

شکل ۶ خواص مکانیکی کامپوزیت‌های MoSi_2 در دمای اتاق نشان می‌دهد. به طور واضحی، میکروسختی کامپوزیت‌های MoSi_2 از MoSi_2 خالص بالاتر است. بر اساس آنالیز XRD، افزودن SiC و B_4C باعث ایجاد فازهای SiC باعث ایجاد فازهای Mo_2B_5 و Mo_2Si می‌شود. سختی هر دو فاز SiC و Mo_2B_5 نسبت به MoSi_2 بالاتر است. این سختی‌ها به ترتیب 9Gpa, 23Gpa, 19Gpa هستند. بر این اساس یک سختی بالا در کامپوزیت‌های MoSi_2 همراه با افزودن SiC و B_4C حاصل می‌شود.



شکل ۶- خواص مکانیکی کامپوزیت‌های MoSi_2 در دمای اتاق

استحکام خمشی و چقرمگی شکست کامپوزیت‌های MoSi_2 در دمای اتاق بررسی شده است. نتیجه آن بوده است که استحکام خمشی و چقرمگی شکست کامپوزیت‌ها به طور واضحی از MoSi_2 خالص بالاتر است (به ترتیب 345.9 و $4.27 \text{ Mpa}/\sqrt{m}$) است. در میان آن‌ها، اثر افزودن SiC بر روی خواص مکانیکی بسیار بیشتر و مهم‌تر از B_4C است. این مسئله در زمینه تغییرات CTE هم صدق می‌کند. ماکزیمم استحکام خمشی برای کامپوزیت MoSi_2 همراه با 40% درصد حجمی SiC و 1% حجمی B_4C 710Mpa است. ماکزیمم چقرمگی شکست برای کامپوزیت MoSi_2 همراه با 40% حجمی SiC و 4.6% حجمی B_4C حاصل شده است و برابر با $7 \text{ Mpa}/\sqrt{m}$ است. این موضوع این پیشنهاد را مطرح می‌سازد که SiC یک نقش مهم در بهبود استحکام خمشی و چقرمگی شکست باز می‌کند. همچنین باید ذکر شود که میزان B_4C باید به دقت کنترل شود تا زمانی که شکل‌گیری Mo_2B_5 در طی فرآیند HP کامپوزیت فوق منجر به بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت‌ها در دمای اتاق شود اما میزان بیش از اندازه Mo_2B_5 نیز می‌تواند باعث ضعیف شدن مقاومت به اکسیداسیون در دمای بالا در محیط‌های اکسیژنی شود. در نتیجه میزان افزودنی در محدوده 40% حجمی SiC و حدوداً 1% حجمی B_4C بهترین ترکیب کامپوزیت برای این سیستم است.

۴- نتیجه‌گیری

- فاز تقویت کننده ثانویه Mo_2B_5 با موفقیت طی فرآیند HP در کامپوزیت MoSi_2 همراه با SiC و B_4C تشکیل می‌شود.
- در نتیجه، کامپوزیت MoSi_2 چگال و هموژن با 40% حجمی SiC ، با افزودن 1% درصد حجمی B_4C حاصل می‌گیرد.
- افزودن SiC به صورت چشمگیری خواص مکانیکی را افزایش و CTE کامپوزیت‌های MoSi_2 را کاهش می‌دهد.
- افزودن B_4C شکل‌گیری فاز ثانویه تقویت کننده Mo_2B_5 را در کامپوزیت‌های MoSi_2 تسهیل می‌کند. بنابراین به بهبود و افزایش میکروسختی و کاهش CTE کمک می‌کند.
- نوعاً، میکروسختی و استحکام خمشی و چقرمگی شکست کامپوزیت MoSi_2 همراه با 40% حجمی SiC و 1% حجمی B_4C به ترتیب 710Mpa، 16.5Mpa و $6.3 \text{ Mpa}/\sqrt{m}$ است.
- CTE این کامپوزیت در مقایسه با MoSi_2 خالص در دمای 1200°C ، 21% کاهش یافته است.
- تمام عوامل فوق باعث ایجاد یک کامپوزیت $\text{MoSi}_2/\text{SiC}/\text{B}_4\text{C}$ با خواص مکانیکی عالی و CTE پایین می‌شود و می‌توانند در دماهای بالا همچون مواد پوششی دما-بالا استفاده شوند.

مراجع

- [1] Shankar Kumar, K. Sairam, J. K. Sonber, T. S. R. Ch. Murthy, Vidhyasagar Reddy, G. V. S. Nageswara Rao, T. Srinivasa Rao, " Hot-pressing of MoSi_2 reinforced B_4C composites "Ceramics International, Volume 40, Issue 10, Part B, December 2014, Pages 16099–16105.
- [2] Zhixiao Zhang, Xianwu Du, Weimin Wang, Zhengyi Fu, Hao Wang, Preparation of B_4C – SiC composite ceramics through hot pressing assisted by Mechanical alloying, Int.J.Refract.Met.HardMater.41(2013) 270–275.
- [3] Hongkang Wei, Yujun Zhang, Xiangyu Deng, Effect of silicon additions on the hot pressing of B_4C , J. Ceram. Process. Res. 12(5)(2011) 599–601.
- [4] A. K. Suri, C.Subramanian, J.K.Sonber, T.S.R.Ch.Murthy, Synthesis and consolidation of boron carbide:areview,Int.Mater.Rev.55(1) (2010) 4–38.
- [5] Y. G. Tkachenko, V. F. Britun, E. V. Prilutskii, D. Z. Yurchenko, G. A. Bovkun, Structure and properties of B_4C – SiC composites, Powder Metall. Met.Ceram.44(2005)196–201.
- [6] A. K. VASUDEVAN and J. J. PETROVIC, Mater. Sci. Eng. A 155 (1992) 1.
- [7] X. FAN, T. ISHIGAKI, Y. SUETSUGU, J. TANATA and Y. SATO, J. Amer. Ceram. Soc. 81 (1998) 2517.
- [8] A. COSTA E SILVA and M. J. KAUFMAN, Mater. Sci. Eng.A 195 (1995) 75.
- [9] Y. SUZUKI, P. E. D. MORGAN and K. NIIHARA, *ibid.* 81 (1998) 3141.
- [10] J. SUBRAHMANYAM and R. MOHAN RAO, J. Mater. Res. 10 (1995) 1226.
- [11] H. KUNG, Y. C. LU, A. H. BARTLETT, R. G. CASTRO and J. J. PETROVIC, *ibid.* 13 (1998) 1522.