

مروری بر یافته های جدید کامپوزیت بین فلزی $\text{MoSi}_2\text{-SiC}$ به همراه B_4C

زینب تاداس^۱، محمد اسدی^۲

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد-گروه مهندسی مواد- خوردگی و حفاظت از مواد، پردیس علوم

و تحقیقات سیرجان، دانشگاه آزاداسلامی، سیرجان، ایران

۲- مربی- (دکتری مهندسی مواد متالورژی)-گروه مهندسی مکانیک، دانشگاه آزاداسلامی واحد

یادگار امام خمینی (ره)

Email:

z.tadas@yahoo.com

mohammadasadi@smt.iaun.ac.ir

چکیده

دی-سیلیساید مولیبدن دارای نقطه ذوبی در حدود 2030°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 محیط های خورنده توصیه شده است. مواد پایه MoSi_2 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 می شود. اثر SiC و B_4C بر زمینه MoSi_2 بر روی میکروساختار و خواص مکانیکی در دمای اتاق بررسی شده است. ضرائب انبساط حرارتی آنها (CTE) نیز تا دمای 1200°C به وسیله آنالیز حرارتی مکانیکی (TMA) ارزیابی شده است. نتایج آزمایشگاهی نشان می دهد که فاز تقویت شده Mo_2B_5 در کامپوزیت $\text{MoSi}_2/\text{SiC}/\text{B}_4\text{C}$ به روش پرس گرم تهیه شده شکل گرفته شده است. هم فاز Mo_2B_5 و هم فاز SiC رفتار مکانیکی MoSi_2 را به طور قابل ملاحظه ای بهبود می بخشند. علاوه بر آن، میزان SiC تا حد ۴۰٪ حجمی می تواند به کامپوزیت MoSi_2 همراه با B_4C اضافه شود. در نتیجه، کامپوزیت $\text{MoSi}_2/\text{SiC}/\text{B}_4\text{C}$ به صورت هموزن و چگال بدست می آید 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 می یابد و زمانی که تا ۴۰٪ حجمی SiC اضافه می شود، CTE کامپوزیت نسبت به MoSi_2 خالص ۲۱٪ افزایش می یابد. کامپوزیت $\text{MoSi}_2/\text{SiC}/\text{B}_4\text{C}$ یک سیستم بسیار مهم برای توسعه کاربردهای جدید در دماهای بالا است به خصوص جهت استفاده در کاربردهای پوششی دما بالا.

کلید واژه: کامپوزیت، دی سیلیساید مولیبدن، پرس گرم، B_4C

۱-مقدمه

دی سیلیساید مولیبدن MoSi_2 به طور گسترده ای به عنوان یک ترکیب ساختاری دما بالا و پوشش محالظ دما بالا در رشته هوافضا، المانهای حرارتی در تکنولوژی حرارتی و هلدی های مدارهای مجتمع در تکنولوژی

میکروالکترونیک بر اساس نقطه ذوب بالا در حدود 2030°C ، مقاومت به خوردگی و اکسیداسیون عالی، هدایت الکتریکی بالا و دانسیته قابل تأمل ($6.31\text{g}/\text{cx}^3$) و خواص مکانیکی قابل بهبود مورد استفاده قرار گرفته است. MoSi_2 خواص دما بالا عالی دارد [1-4]. می تواند تا مدت‌های طولانی تا دمای 1500°C به کار برده شود و تا 1700°C برای مدت کوتاه و دلیل آن شکل گیری یک لایه فیلم محافظ سیلیکا بر روی سطح MoSi_2 در دماهای بالاست. MoSi_2 به راحتی در دمای بالا شکل می گیرد و علت آن خواص انعطاف پذیری مناسب آن است اما در دمای اتاق سخت شکل می پذیرد و علت آن خواص شکننده ای است که ناشی از کمبود سیستمهای برش پلی کریستالهای MoSi_2 است که شبیه به اغلب ترکیبات بین فلزی است [2-5]. متأسفانه، خواص مکانیکی MoSi_2 خالص در دمای بالاتر از دمای اتاق کافی نیست. بنابراین، تاکنون عناصر و ترکیبات زیادی برای تقویت خواص مکانیکی و بهبود مقاومت به اکسیداسیون MoSi_2 به کار گرفته شده اند. عناصری همچون (Al, Ti, Ta, Ni, B, C) و اکسیدهای همچون (Sc_2O_3 , Y_2O_3 , Al_2O_3 , ZrO_2 , B_2O_3) و نیترایدهایی همچون (Si_3N_4)، کاربیدهایی همچون (SiC, TiC) و برابدهایی همچون (TiB_2). در میان آنها افزودن 20% حجمی SiC به MoSi_2 به نظر می رسد 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 کرنش عموماً برای تقویت خواص مکانیکی MoSi_2 استفاده می شوند و B_4C یک افزودنی نرمال در فرآیند زنیتر سرامیک های SiC است. از این نقطه نظر، B_4C با دانسیته $2.51\text{ gr}/\text{cx}^3$ برای بهبود سازگاری بین MoSi_2 و SiC به کار برده می شود تا کامپوزیت $\text{MoSi}_2/\text{SiC}/\text{B}_4\text{C}$ با خواص مکانیکی عالی و CTE پایین ساخته شود. مطابق آخرین فن آوری 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 می شود. روش تهیه: پودرهای MoSi_2 و $\beta\text{-SiC}$ و B_4C برای مدت ۲۴ ساعت در متانول آسیاب می شوند و بعد از اختلاط و خشک کردن و دانه بندی در یک

بلوکهایی با ابعاد مشخص در دمایی بین ۱۷۵۰-۱۶۵۰ درجه سانتیگراد HP میشوند. در جدول ۱ تهیه کامپوزیت MoSi₂ به روش پرس گرم نشان داده شده است. آنالیزهای XRD و SEM و EDAX برای آنالیز شیمیایی و میکروساختار اندازه گیری دانسیته و CTE تا دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد و استحکام خمشی و میکرو سختی اندازه گیری شد.

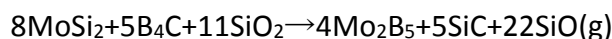
جدول ۱ تهیه کامپوزیت MoSi₂ به روش پرس گرم

| Sample no. | SiC content (vol%) | B ₄ C content (wt%) | Hot-pressing temp. (°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 |

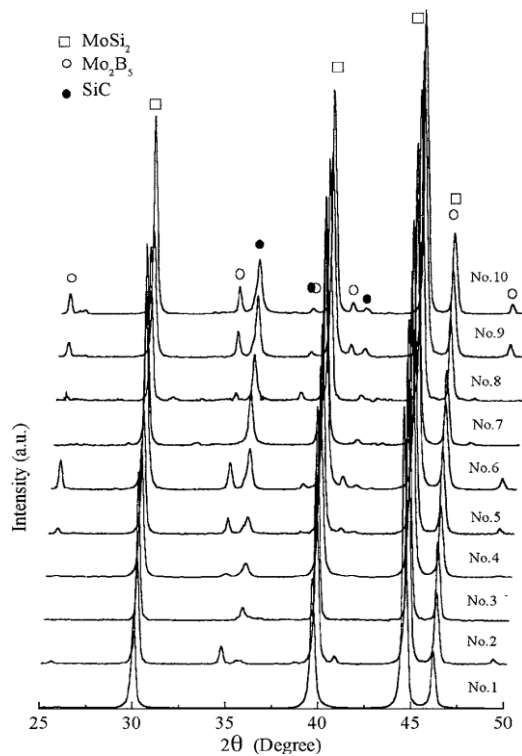
۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی منحنی XRD

شدت پیکهای SiC در شرایط ثابت بودن B₄C با افزایش SiC افزایش می یابد. اما در نمونه ۲ مشاهده می کنید که بدون افزودن SiC و تنها با وجود ۴,۶ درصد حجمی B₄C پیک SiC مشاهده می شود. علت این پدیده احتمالاً ناشی از واکنش زیر است:

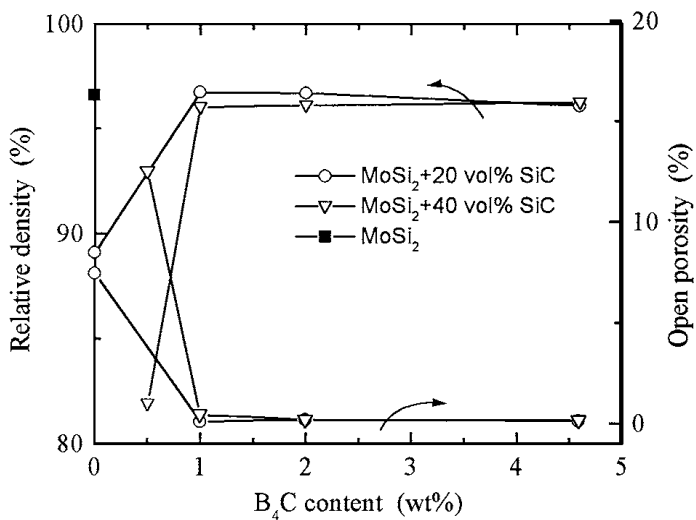


عدم مقاومت به خزش حضور سیلیکا در دمای بالاست چون سیلیکا نقطه ذوب پایینی دارد. این واکنش باعث احیا سیلیکا در MoSi₂ و در نتیجه بهبود خواص مکانیکی می گردد. با افزایش B₄C و ثابت بودن SiC شدت نسبی پیکهای SiC مستحکم تر می شود. Mo₂B₅ طی فرایند HP کامپوزیت فوق در دمای ۱۷۵۰-۱۶۵۰ درجه سانتیگراد فاز Mo₂B₅ شکل می گیرد و جلو رشد دانه های MoSi₂ را گرفته و با افزایش SiC و کاهش B₄C از تشکیل فاز سیلیکا جلوگیری کرده و منجر به بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت می گردد. از سوی دیگر از ناهمخوانی زمینه و افزودنیها جلوگیری می کند و از این بابت نیز باعث بهبود خواص مکانیکی می شود. بنابراین فاز تقویت کننده Mo₂B₅ یک نقش مهم در تعدیل خواص MoSi₂ بازی می کند. در کنار اینها، یک فاز کوچک SiC در کامپوزیت MoSi₂/SiC مشاهده می شود در حالیکه هیچ SiC افزوده نشده است. یک فاز کوچک Si-B نیز مشاهده می شود. شکل گیری این فاز شبه شیشه ای باعث افزایش نرخ خزش در دمای بالا می شود.



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



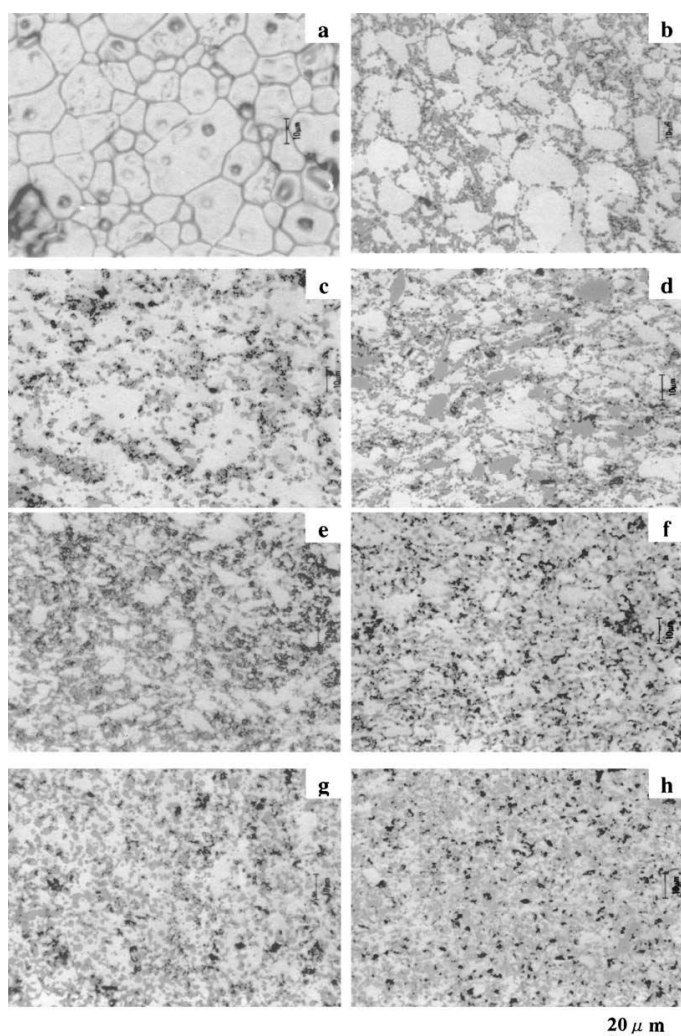
شکل ۲ دانسیته کامپوزیت $\text{MoSi}_2/\text{SiC}/\text{B}_4\text{C}$

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٪ می رسد. افزودن B_4C دانسیته نسبی را در کامپوزیت فوق به

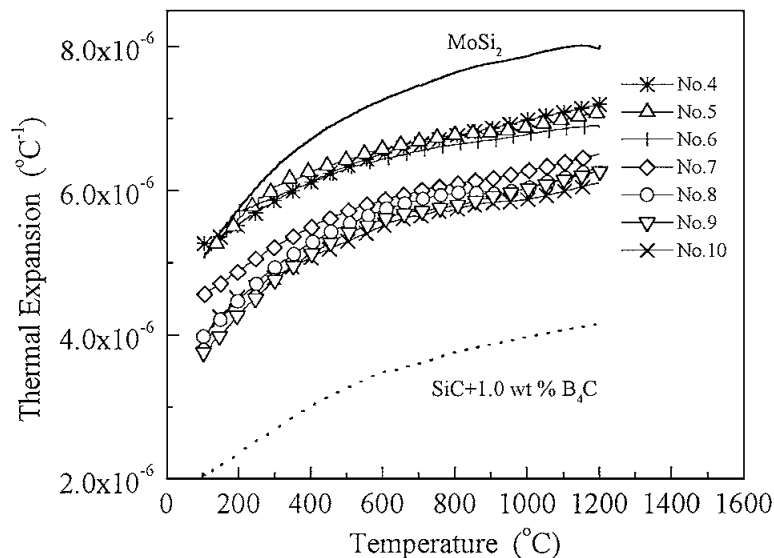
طور قابل ملاحظه ایی افزایش می دهد. تخلیهای باز کامپوزیت بر عکس دانسیته عمل می کند. دانسیته نسبی کامل با افزودن ۱٪ حجمی B_4C به کامپوزیت $MoSi_2$ که حاوی ۲۰ و ۴۰ درصد حجمی SiC است حاصل می شود.

۳-۳- بررسی تصاویر ریزساختاری

تصویر a مربوط به $MoSi_2$ خالص است که نقاط سیاه کوچک مقدار کمی فاز سیلیکاست. تصاویر a, b, c مربوط به نمونه های حاوی ۲۰٪ SiC و ۱ و ۲ و ۴ درصد حجمی B_4C می باشد. نمونه های e, f, g, h به ترتیب حاوی ۴۰٪ SiC و ۰.۵, ۱, ۲, ۴.۶ درصد حجمی B_4C می باشد. فاز Mo_2B_5 توسط EDAX مشخص می شود.

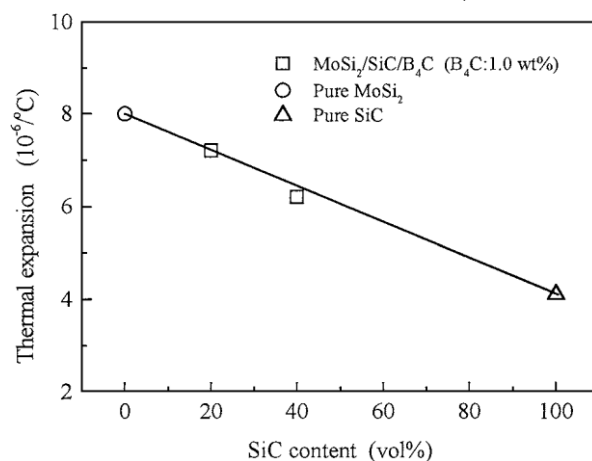


شکل ۳ عکس میکروسکوپ نوری از $MoSi_2$ خالص و کامپوزیت $B_4C-SiC-MoSi_2$
 a (نمونه ۱)؛ b-d (نمونه ۴-۶)؛ و e-h (نمونه ۷-۱۰)



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

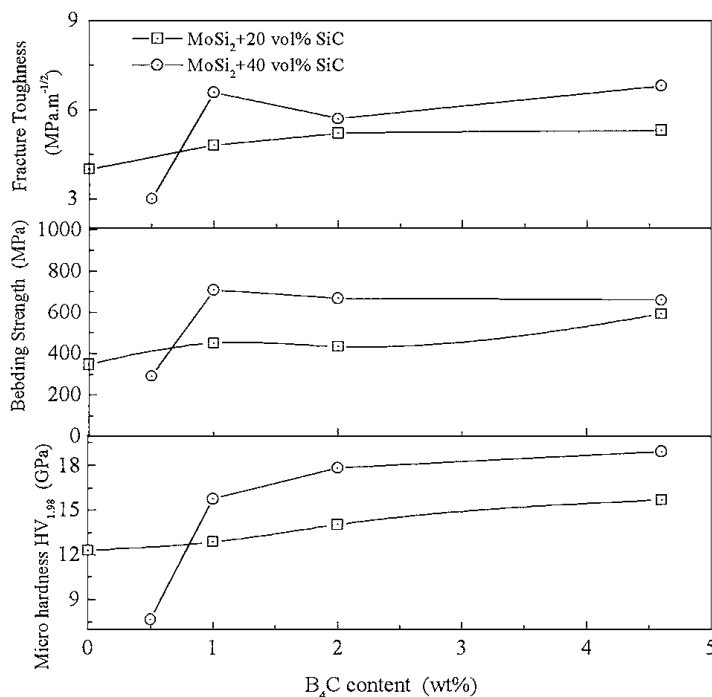
منحنی های CTE کامپوزیتهای MoSi_2 متنوع در شکل ۴ نشان داده شده اند. CTE با افزایش دما افزایش می یابد و افزودن SiC به طور موثری CTE را کاهش می دهد. در مقایسه با MoSi_2 خالص CTE کامپوزیت 21% در دمای 1200°C کاهش می یابد. پایین ترین CTE در کامپوزیت MoSi_2 همراه با 40% حجمی SiC و 4,6% حجمی B_4C حاصل می شود. شکل 5 تغییرات CTE کامپوزیت های MoSi_2 را همراه با 1% حجمی B_4C در دمای 1200°C نشان می دهد که بین MoSi_2 خالص و SiC قرار گرفته است و به صورت خطی با افزایش میزان SiC کاهش می یابد. اگرچه، افزودن B_4C فقط یک اثر جزئی بر روی CTE دارد. این بیان می کند که تغییر CTE به صورت پایه ای وابسته به میزان SiC است.



شکل ۵ تغییرات CTE کامپوزیت های MoSi_2 را همراه با 1% حجمی B_4C در دمای 1200°C

شکل ۶ خواص مکانیکی کامپوزیت های MoSi_2 در دمای اتاق نشان می دهد. 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 SiC و Mo₂B₅ می شود. سختی هر دو فاز SiC و Mo₂B₅ نسبت به MoSi₂ بالاتر است. این سختی ها به ترتیب 9Gpa, 23Gpa, 19Gpa هستند. بر این اساس یک سختی بالا در کامپوزیت های MoSi₂ همراه با افزودن SiC و B₄C حاصل می شود.



شکل ۶ خواص مکانیکی کامپوزیت های MoSi₂ در دمای اتاق

استحکام خمشی و چقرمگی شکست کامپوزیت های MoSi₂ در دمای اتاق بررسی شده است. نتیجه آن بوده است که استحکام خمشی و چقرمگی شکست کامپوزیتها به طور واضحی از MoSi₂ خالص بالاتر است (به ترتیب 345.9 و $4.27 \frac{Mpa}{\sqrt{m}}$) است. در میان آنها، اثر افزودن SiC بر روی خواص مکانیکی بسیار بیشتر و مهمتر از B₄C است. این مسئله در زمینه تغییرات CTE هم صدق می کند. ماکزیمم استحکام خمشی برای کامپوزیت MoSi₂ همراه با 40% درصد حجمی SiC و 1% حجمی B₄C 710Mpa است. ماکزیمم چقرمگی شکست برای کامپوزیت MoSi₂ همراه با 40% حجمی SiC و 4.6% حجمی B₄C حاصل شده است و برابر با $7 \frac{Mpa}{\sqrt{m}}$ است. این موضوع این پیشنهاد را مطرح می سازد که SiC یک نقش مهم در بهبود استحکام خمشی و چقرمگی شکست باز می کند. همچنین باید ذکر شود که میزان B₄C باید به دقت کنترل شود تا زمانی که شکل گیری Mo₂B₅ در طی فرآیند HP کامپوزیت فوق منجر به بهبود خواص مکانیکی کامپوزیتها در دمای اتاق شود اما میزان بیش از اندازه Mo₂B₅ نیز می تواند 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 B₄C بهترین ترکیب کامپوزیت برای این سیستم است.

۴- نتیجه گیری

۱. فاز تقویت کننده ثانویه Mo_2B_5 با موفقیت طی فرآیند HP در کامپوزیت MoSi_2 همراه با SiC و B_4C تشکیل می شود.

۲. در نتیجه، کامپوزیت MoSi_2 چگال و هموزن با 40% حجمی SiC ، با افزودن 1% درصد حجمی B_4C حاصل می گیرد.

۳. افزودن SiC به صورت چشمگیری خواص مکانیکی را افزایش و CTE کامپوزیتهای MoSi_2 را کاهش می دهد.

۴. افزودن B_4C شکل گیری فاز ثانویه تقویت کننده Mo_2B_5 را در کامپوزیت های MoSi_2 تسهیل می کند. بنابراین به بهبود و افزایش میکروسختی و کاهش CTE کمک می کند.

۵. نوعاً، میکروسختی و استحکام خمشی و چقرمگی شکست کامپوزیت MoSi_2 همراه با 40% حجمی SiC و

$$1\% \text{ حجمی } \text{B}_4\text{C} \text{ به ترتیب } 16.5\text{Mpa}, 710\text{Mpa} \text{ و } \frac{6.3 \text{ Mpa}}{\sqrt{m}} \text{ است.}$$

۶. CTE این کامپوزیت در مقایسه با MoSi_2 خالص در دمای 1200°C ، 21% کاهش یافته است.

۷. تمام عوامل فوق باعث ایجاد یک کامپوزیت $\text{MoSi}_2/\text{SiC}/\text{B}_4\text{C}$ با خواص مکانیکی عالی و CTE پایین می شود و می توانند در دماهای بالا همچون مواد پوششی دما-بالا استفاده شوند.

۵- 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 siliconadditions 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 andM. 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.