مروری بر یافته‌های جدید کامپوزیت بین فلزی $SiC-MoSi_2$ به همراه B_4C

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)

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

z.tadas@yahoo.com

چکیده: دی-سیلساید 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 $MoSi_2$ 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 می‌شود. 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 ۱۲۰۰°C به وسیله آنالیز حرارتی مکانیکی (TMA) ارزیابی شده است. نتایج آزمایشگاهی نشان می دهد که فاز تقویت شده Mo_2B_5 در کامپوزیت $MoSi_2/SiC/B_4C$ به روش پرس گرم تهیه شده شکل گرفته شده است. هم فاز Mo2B5 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 $MoSi_2/SiC/B_4C$ به صورت هموژن 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 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، B_4C

۱- مقدمه

دی سیلیساید مولیبدن $MoSi_2$ به طور گسترده‌ای 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 ($6.31g/cx^3$) و خواص مکانیکی قابل بهبود مورد استفاده قرار گرفته است. $MoSi_2$ خواص دما بالا عالی دارد[1-4]. می‌تواند تا مدت‌های طولانی تا دمای 1500°C به کار برده شود و تا 1700°C برای مدت کوتاه و دلیل آن شکل‌گیری یک لایه فیلم محافظ سیلیکا بر روی سطح $MoSi_2$ در دماهای بالاست. $MoSi_2$ 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 $MoSi_2$ 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 شده‌اند. 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_3Nn)، کاربیدهایی همچون (SiC, Tic) و برایدهایی همچون (TiB_2). در میان آن‌ها افزودن 20% حجمی SiC به $MoSi_2$ به نظر می‌رسد که از بقیه

[Downloaded from jicers.ir on 2025-06-28]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1394.11.3.5.8]

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 $MoSi_2$ STE 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/cx^3 برای بهبود سازگاری بین $MoSi_2$ و SiC به کار برده می‌شود تا کامپوزیت $MoSi_2/SiC/B_4C$ 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 ۱Mpa ساخته می‌شود. روش تهیه: پودرهای $MoSi_2$ و β-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 ۱۷۵۰–۱۶۵۰ درجه سانتیگراد HP می‌شوند. در جدول۱ 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. (°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

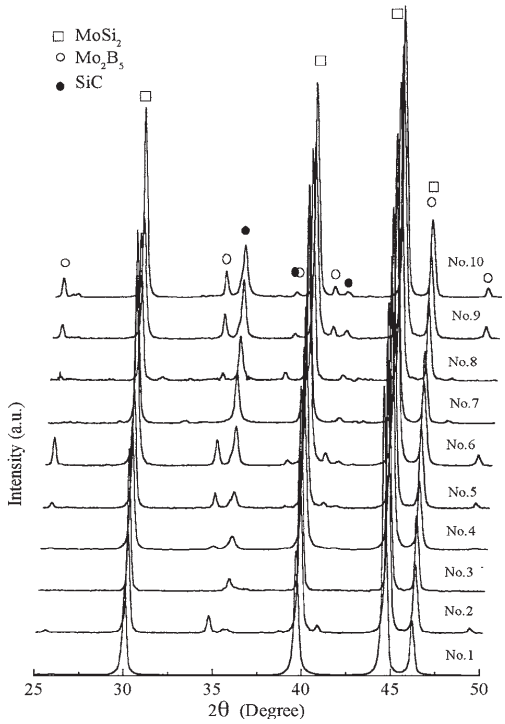
شدت پیک‌های SiC در شرایط ثابت بودن B_4C با افزایش SiC افزایش می‌یابد. اما در نمونه ۲ مشاهده می‌کنید که بدون افزودن SiC و تنها با وجود ۴/۶ درصد حجمی B_4C پیک SiC مشاهده می‌شود. علت این پدیده احتمالا ناشی از واکنش زیر است:

$$8MoSi_2+5B_4C+11SiO_2 \rightarrow 4Mo_2B_5+5SiC+22SiO(g)$$

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 ۱۷۵۰–۱۶۵۰ درجه سانتیگراد فاز Mo_2B_5 شکل می‌گیرد و جلو رشد

[Downloaded from jicers.ir on 2025-06-28]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1394.11.3.5.8]

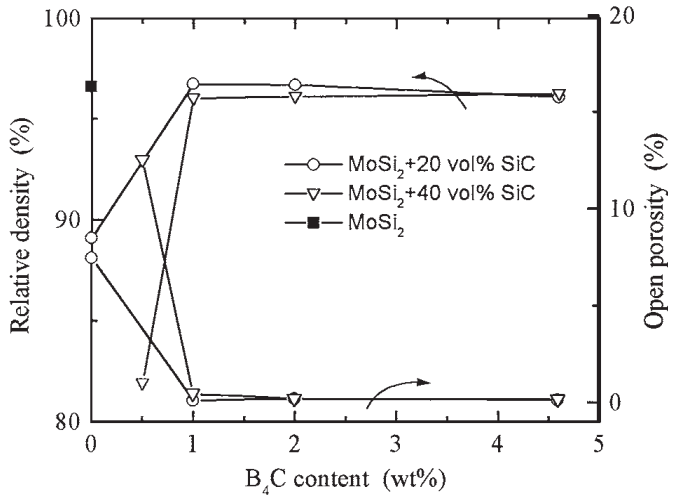
دانه‌های $MoSi_2$ را گرفته و با افزایش SiC و کاهش B_4C از تشکیل فاز سیلیکا جلوگیری کرده و منجر به بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت می‌گردد. از سوی دیگر از ناهمخوانی زمینه و افزودنی‌ها جلوگیری می‌کند و از این بابت نیز باعث بهبود خواص مکانیکی می‌شود. بنابراین فاز تقویت کننده Mo_2B_5 یک نقش مهم در تعدیل خواص $MoSi_2$ 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 $MoSi_2$ / SiC / B_4C (از نمونه ۱ تا ۱۰).

۳-۲- بررسی دانسیته کامپوزیت $MoSi_2$/SiC/ B_4C به روش HP

دانسیته نسبی کامپوزیت $MoSi_2$/SiC/B_4C 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 ملاحظه‌ایی 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.

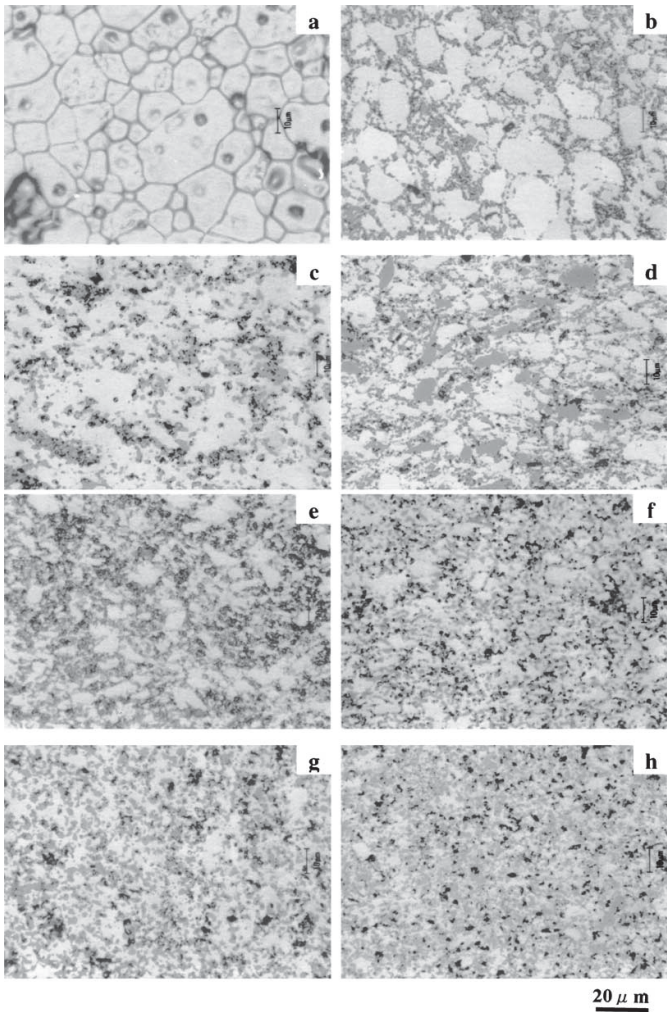


شکل ۲- دانسیته کامپوزیت $MoSi_2$ /SiC/ B_4C

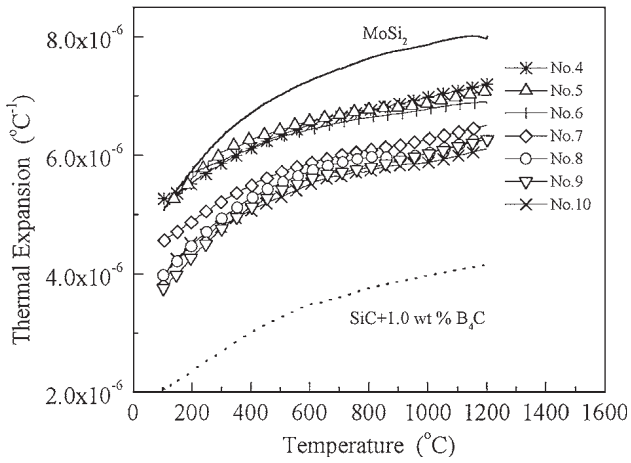
[Downloaded from jicers.ir on 2025-06-28]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1394.11.3.5.8]

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 بـه نمونـه‌هـای حاوی ۲۰٪ SiC و ۱ و ۲ و ۴/۶ درصد حجمی B_4C می‌باشد. نمونه‌های h,g,f,e به ترتیـب حـاوی 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.



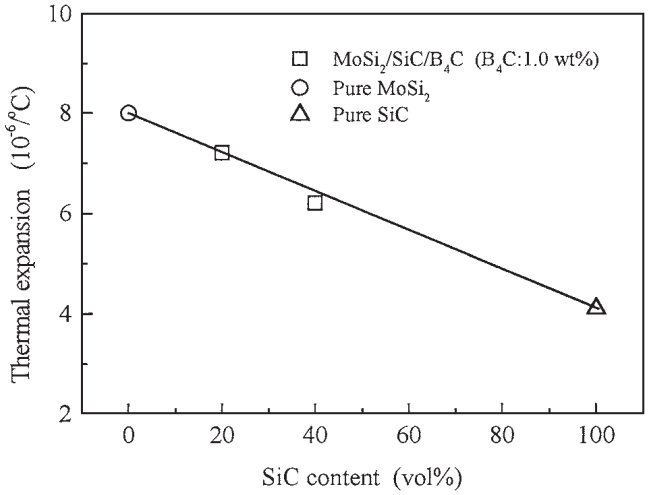
شکل ۳- عکس میکروسکوپ نوری از $MoSi_2$ خالص و کامپوزیت B_4C–SiC–$MoSi_2$
a (نمونه ۱)؛ b-d (نمونه 6-4) ؛ و e-h (نمونه ۷-۱۰)



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

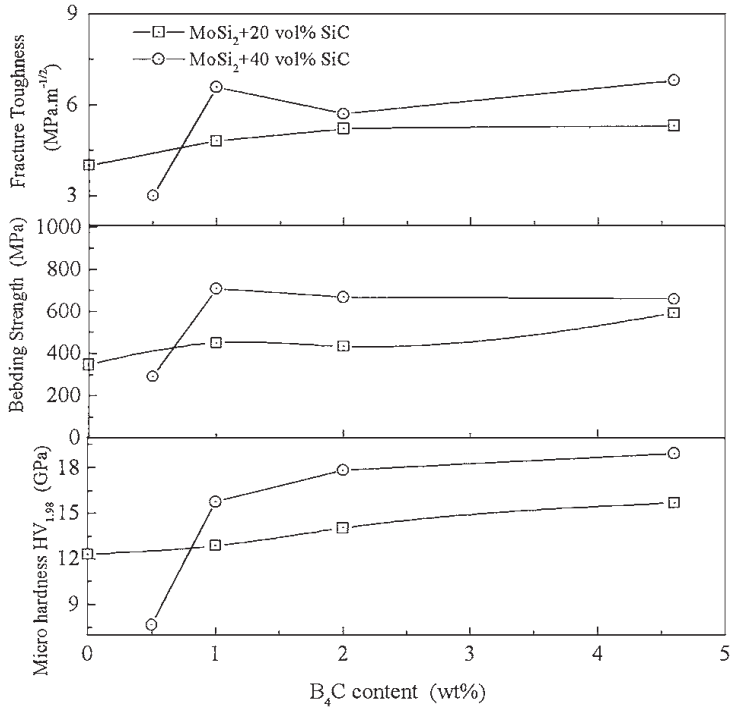
[Downloaded from jicers.ir on 2025-06-28]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1394.11.3.5.8]

منحنی‌های CTE کامپوزیت‌های $MoSi_2$ متنوع در شکل ۴ نشان داده شده‌اند. CTE با افزایش دما افزایش می‌یابد و افـزودن SiC به طور موثری CTE را کاهش می‌دهد. در مقایسه با $MoSi_2$ خالص CTE کامپوزیـت 21% در دمـای 1200°C کـاهش مـی‌یابـد. پایین‌ترین CTE در کامپوزیت $MoSi_2$ همراه با 40% حجمی SiC و ۴/۶٪ حجمی B_4C حاصل می‌شـود. شـکل 5 تغییـرات CTE کامپوزیت‌های $MoSi_2$ را همراه با ۱٪ حجمی B_4C در دمای 1200°C نشان می‌دهد کـه بـین $MoSi_2$ خـالص و SiC قـرار گرفتـه است و به صورت خطی با افزایش میزان SiC کاهش می‌یابد. اگرچه، افزودن B_4C فقط یک اثـر جزئـی بـر روی CTE دارد. ایـن 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 می دهد. بـه طـور واضـحی، میکروسـختی کامپوزیـت‌هـای $MoSi_2$ از $MoSi_2$ خالص بالاتر است. بر اساس آنالیز XRD، افزودن B_4C و SiC باعث ایجاد فازهای SiC باعث ایجاد فازهای SiC و Mo_2B_5 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

[Downloaded from jicers.ir on 2025-06-28]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1394.11.3.5.8]

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 $Mpa/\sqrt{m}$) 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 چقرمگ شکست برای کامپوزیت $MoSi_2$ همراه با 40% حجمی SiC و 4.6% حجمی B_4C حاصل شده است و برابر با 7 $Mpa/\sqrt{m}$ است. این موضوع این پیشنهاد را مطرح می سازد که SiC یک نقش مهم در بهبود استحکام خمشی و چقرمگی شکست باز 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 $Mpa/\sqrt{m}$ 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 $MoSi_2/SiC/B_4C$ 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 siliconadditions on the hot pressing of B4C, 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.

[Downloaded from jicers.ir on 2025-06-28]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1394.11.3.5.8]