



مهندس شهاب الدین صفوی،
نویسنده‌ی اول مقاله، دانشگاه
صنعتی مالک اشتر*

* Shahabsafavi89@gmail.com

مرواری بر تاثیر افزودنی‌های فلزی در سینتر بدون فشار سرامیک کاربید بور

شهاب الدین صفوی، حمیدرضا بهاروندی، ناصر احسانی
دانشگاه صنعتی مالک اشتر

چکیده: کاربید بور (B₄C) به دلیل خواصی مانند سختی بالا، مدول یانگ بالا و وزن مخصوص پائین بسیار مورد توجه است، با این حال کاربید آن به علت مشکل در سینتر پذیری و چقرمگی شکست پائین نسبتاً محدود شده است. به دست آوردن کاربید بور با دانسته بالا بدون افزودنی در سینتر بدون فشار غیرممکن است. در این مقاله اثر افزودنی‌های فلزی مختلف که منجر به افزایش فاز مذاب در سیستم کاربید بور می‌شوند، بررسی شده است. افزودن برخی از این مواد علاوه بر افزایش خواص مکانیکی محصول نهایی منجر به افزایش دانسته کاربید بور تا ۴۹ درصد شده است.

کلمات کلیدی: کاربید بور (B₄C)، سینتر بدون فشار، دانسته، خواص مکانیکی.

۱- مقدمه

کاربید بور به علت خواص فیزیکی، مکانیکی و شیمیایی یکی از مهمترین سرامیک‌های مهندسی در صنعت می‌باشد. این ماده پس از الماس و نیترید بور با ساختار مکعبی، به عنوان سخت‌ترین ماده شناخته شده است و به علت دانسته‌پائین، سطح مقطع بالا برای جذب نوترون، پایداری شیمیایی و... به عنوان ماده‌ای استراتژیک مطرح است [۱-۴]. کاربید بور به علت نقطه ذوب بالا و پایداری حرارتی کاربرد بسیاری به عنوان ماده دیرگذار دارد، همچنین به علت دانسته‌کم و سختی بالا، کاربید بالستیکی داشته و به عنوان جاذب اشعه نوترون در کاربردهای هسته‌ای نیز به کار می‌رود [۵]. چسبندگی خوب و مقاومت به دمای بالای کاربید بور منجر به کاربید آن به عنوان پوشش برای گلوبی‌های گرافیتی نازل موشک شده است [۶]. سرامیک کاربید بور خالص نمی‌تواند دانسته‌ای بالاتر از ۸۰٪ دانسته تئوری حتی در دمای بالاتر از ۲۳۰۰ درجه سانتی‌گراد داشته باشد. کاربید بور با نسبت اتمی مشخص در نزدیکی نقطه ذوب دانسته آن حداقل تا ۹۰ درصد دانسته تئوری است. اگرچه می‌توان سرامیک کاربید بور کاملاً متراکم از طریق سینتر پرس گرم در دمای بالای ۲۱۰۰ درجه سانتی‌گراد ساخت اما سینتر بدون فشار می‌تواند از ماشینکاری پرهزینه که برای اشکال پیچیده بکار می‌رود جلوگیری کند و این روش برای تولیدات در مقیاس بزرگ مناسب است. سینتر بدون فشار ساده‌ترین روش مرسوم در فشار اتمسفر (۰/۱ Mpa) برای تولید محصولات است. بیشتر محققان تلاش دارند که سینتر بدون فشار سرامیک کاربید بور را مطالعه کنند که با افزودن انواع مختلف کمک سینترها می‌توانند دانسته را در یک فرایند سینتر معمولی افزایش دهند [۷]. در این تحقیق سعی شده است که تاثیر افزودنی‌های فلزی مختلف بر سینتر بدون فشار کاربید بور بررسی شود.

۲- تاثیر افزودنی‌های فلزی بر سینتر کاربید بور

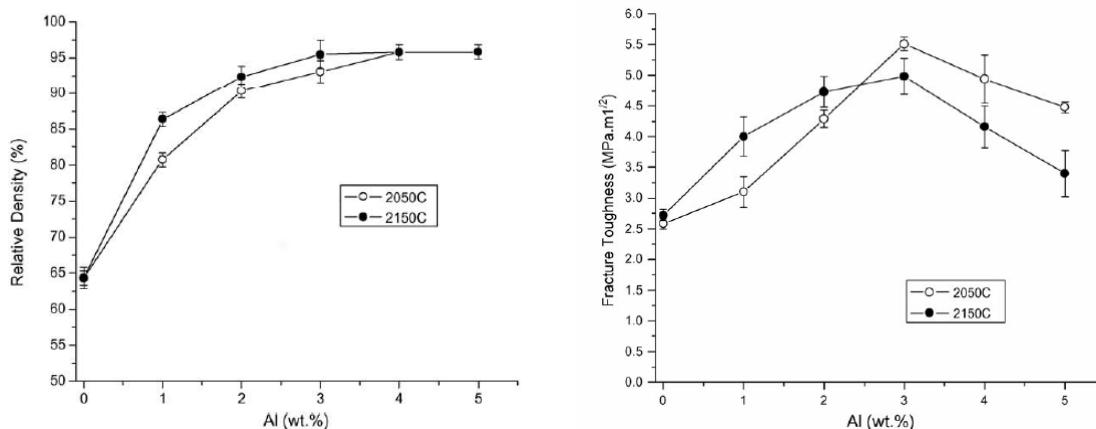
افزودنی‌های فلزی به دلیل ایجاد فاز مذاب می‌توانند به عنوان کمک سینتر به سرامیک کاربید بور اضافه شوند. به دو روش می‌توان کمک سینترهای فلزی را به سرامیک کاربید بور اضافه کرد:

- (۱) می‌توان افزودنی را با پودر کاربید بور ترکیب کرد، مخلوط را تحت پرس سرد قرار داد و سپس سینتر کرد.

۲) افزودنی می‌تواند در حالت فاز مذاب یا بخار در ترکیب کاربید بور تحت پرس سرد نفوذ کند. برای رسیدن به یک کامپوزیت کاملاً متراکم، ترشوندگی خوب بین کاربید بور و افزودنی فلزی ضروری است. به جهت اثربخشی در بهبود دانسیته و همچنین وزن پایین سرامیک کاربید بور، معمولاً افزودنی‌های فلزی در تولید سرامیک‌های کاربید بور انتخاب می‌شوند.

۱-۲-آلومینیوم

آلومینیوم فلزی غیر سمی است که دارای دانسیته پایین و انعطاف‌پذیری بالا می‌باشد. گزارش‌ها حاکی از آن است که کامپوزیت B_4C-Al می‌تواند چقرمگی بالا و سختی بالا در یک ساختار سبک وزن ارائه دهد؛ بنابراین از آلومینیوم به عنوان یک افزودنی برای افزایش دانسیته سرامیک کاربید بور در دمای پایین استفاده می‌شود [۸]. مشهدی و همکارانش [۹] اثر افزودن آلومینیوم را بر سینتر کاربید بور به روش سینتر بدون فشار بررسی کردند. در شکل ۱، نمودارهای تغییرات دانسیته و چقرمگی شکست کامپوزیت‌های کاربید بور-آلومینیوم بر حسب افزایش میزان آلومینیوم پس از سینتر در دماهای ۲۰۵۰ و ۲۱۵۰ درجه سانتی‌گراد در اتمسفر آرگون آورد شده است. همانطور که مشاهده می‌شود با افزودن ۴ درصد وزنی آلومینیوم، دانسیته به ۹۵ درصد افزایش یافته است. آلومینیوم مذاب با کاربید بور واکنش داده و تشکیل فازهای سرامیکی جامد مثل Al_3BC و AlB_2 را می‌دهد که منجر به کاهش تخلخل و انقباض شده است. آلومینیوم باقیمانده به وسیله دو مکانیزم پل زدن ترک و تغییر فرم پلاستیک ذرات آلومینیوم و تنفس حرارتی باقیمانده، می‌تواند منجر به افزایش چقرمگی شکست گردد. ممکن است ترک‌های ریزی در اطراف ذرات آلومینیوم ایجاد شود که به علت عدم انبساط ضریب انبساط حرارتی آلومینیوم و کاربید بور است. همچنین به نظر می‌رسد که فعل انفعالات بین ترک‌ها و فاز آلومینیوم نرم‌تر یا انحراف ترک به وسیله ریزترک‌ها در اطراف ترک‌های فازی آلومینیوم، منجر به افزایش چقرمگی شکست شده است. چقرمگی شکست با افزودن بیش از ۳ درصد وزنی آلومینیوم و در دماهای بالاتر سینتر، کاهش یافته است. علت این امر افزایش اندازه دانه بوده که منجر به کاهش طول پل زدن ترک و درنتیجه کاهش چقرمگی شکست شده است [۹].



شکل ۱- تاثیر افزودن آلومینیوم بر دانسیته نسبی و چقرمگی شکست کامپوزیت کاربید بور-آلومینیوم [۹].

با توجه به مقدار آلومینیوم و شرایط فرآیند، چندین فاز دیگر مانند $AlB_{48}C_2$, $AlB_{40}C_4$, $AlB_{24}C_4$, $AlB_{12}C_2$, Al_4C_3 , AlB_{12} , AlB_2 , Al_3BC , $Al_4B_{1-3}C_4$ و $Al_3B_{48}C_2$ نیز ممکن است تشکیل شوند [۱۰].

۲-سیلیسیم

سیلیسیم با وزن سیک یک نوع افزودنی شبیه فلزی هست که می‌تواند بطور موثر دانسیته سرامیک کاربید بور را افزایش دهد. استیبس^۱ و تامپسون^۲ [۱۱] از سیلیسیم به عنوان افزودنی کمک سینتر استفاده کردند. آنها اظهار داشتند که با سینتر بدون فشار،

¹ Stibbs
² Thompson

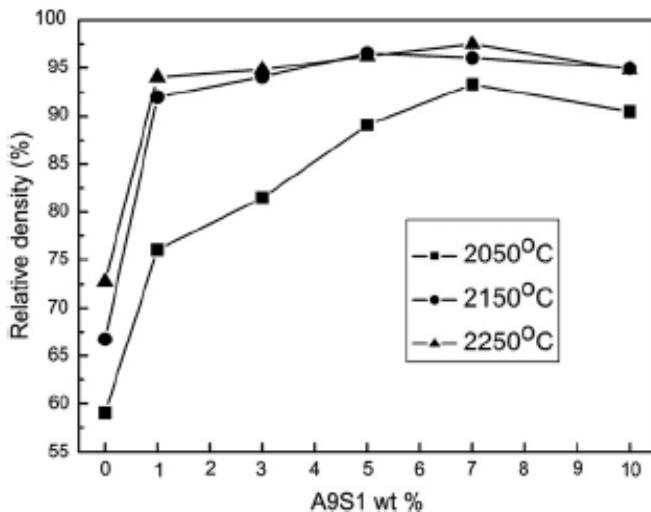
دانسیته نسبی ترکیب کاربید بور و سیلیسیم با ۱۰ درصد وزنی و ۵ درصد وزنی در دمای سینتر ۲۱۰۰ درجه سانتی گراد می‌تواند تا ۹۹/۲ درصد و ۱۰۰ درصد افزایش یابد.

کای^۱ و همکاران [۱۲] اثر افزودن سیلیسیم بر خواص سرامیک کاربید بور را بررسی کردند. آنها دریافتند که سیلیسیم می‌تواند به حالت جامد به کاربید بور برسد و $B_{12}(B,C,Si)_3$ شکل می‌گیرد. درهم کنش سیلیسیم در کاربید بور شبیه افزایش غلظت بور در B_xC است. خواص ترمومالکتریک سرامیک کاربید بور را می‌توان با افزودن سیلیسیم به کاربید بور بهبود داد. درحالی که اگر کربن درون کاربید بور شروع به مصرف شدن کند نتیجه معکوس می‌دهد.

وی^۲ و همکاران [۱۳] اظهار داشتند زمانی که سیلیسیم به سرامیک کاربید بور اضافه می‌شود، سیلیسیم با کربن آزاد و ساختار جامد کاربید بور واکنش می‌دهد. با این حال، فاز عمدۀ کریستال، سرامیک کاربید بور و کاربید سیلیسیوم است.

۳-۲- آلمینیوم - سیلیسیم

آلومینیوم و سیلیسیم هر دو را می‌توان به عنوان افزودنی‌های مخصوص سینتر بدون فشار برای سرامیک کاربید بور استفاده کرد. بنابراین برخی از محققان به بررسی اثر افزودنی‌های دوتایی Al-Si بر دانسیته در سینتر بدون فشار سرامیک کاربید بور پرداختند. ژو^۳ و همکاران [۱۴] استفاده از افزودنی‌های دوتایی Al-Si برای افزایش دانسیته کاربید بور مورد استفاده قرار داد و دریافت که بیشتر فضای شبکه‌ی دانه‌های کاربید بور توسط اتم‌های آلومینیوم اشغال شده است، درنتیجه یک فضای کمی در داخل شبکه کاربید بور برای اتم سیلیسیم باقی می‌ماند. بنابراین دیگر اتم‌های سیلیسیم در مرزدانه‌های کاربید بور باقی می‌مانند، که سبب می‌شوند رشد دانه مختلط گردد. به عبارت دیگر، مواد افزودنی دوتایی Al-Si می‌توانند یک ریزساختار بهبود یافته را نسبت به افزودنی تکی آلومینیوم یا سیلیسیم تولید کنند. با توجه به شکل ۲ دانسیته نسبی سرامیک کاربید بور با افزودن ۵ درصد Al-Si بعد از سینتر در دمای ۲۲۵۰ درجه سانتی گراد به ۹۵/۷ درصد می‌رسد. آنها اظهار کردند که استحکام خمشی، چرمگی شکست و سختی ویکرز می‌تواند به ترتیب $31/5\pm 0/8$ GPa و $2/9\pm 0/4$ MPa.m^{1/2}، $283/3\pm 33/3$ MPa و $20/5\pm 0/5$ GPa برسد.



شکل ۲- تغییرات دانسیته نمونه‌های سینتر شده در دماهای سینتر ۲۰۵۰، ۲۱۵۰ و ۲۲۵۰ درجه سانتی گراد [۱۴].

فرگ^۴ و همکاران [۱۵] از روش نفوذ آلیاژ Al-Si به سرامیک کاربید بور استفاده کرد. این روش باعث می‌شود آلیاژ Al-Si مذاب به‌وسیله نیروی مویین بین نفوذگرها و زمینه سرامیک کاربید بور و یا به‌وسیله فشارهای خارجی، در محدوده دمایی ۱۵۰۰ تا ۱۶۰۰ درجه سانتی گراد نفوذ کند. این روش از تشکیل فاز Al_4C_3 که انتظار می‌رود برای خواص مکانیکی مضر باشد، جلوگیری کند. حضور سیلیسیم می‌تواند تشکیل Al_4C_3 را سرکوب کند، نفوذ آلیاژ مذاب را تسريع دهد و ترشوندگی را بهبود بخشد. سختی

¹ Cai

² Wei

³ Xu

⁴ Frage

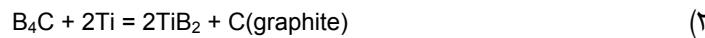
کامپوزیت‌های نفوذ داده شده به $25/5 \pm 1/8$ GPa افزایش می‌یابد، که خیلی زیاد نیست. کوموزاوا^۱ و همکاران [۱۶] اثر کمک سینتر مخلوط گازی Al و Si بر روی دانسیته کاربید بور بررسی کرد. کمک سینتر گازی باعث می‌شود دانسیته نسبی تا $۹۷/۴$ درصد دانسیته تئوری بعد از سینتر در دمای ۲۲۲۶ درجه سانتی‌گراد افزایش یابد. گاز Al به عنوان عامل کاهش دهنده اکسید بور می‌تواند منجر به افزایش دانسیته شود زیرا حذف اکسیدها مانع از رشد دانه‌ها می‌گردد. پس از سینتر شدن با گاز Al و ترکیبات گازی Si فازهای SiC و Al₄SiC₄ در مرزدانه‌ها شکل گرفتند که به تشکیل فاز مذاب در دمای بالا کمک کرد که همین امر موجب افزایش سینتر پذیری کاربید بور گردید.

میازاکی^۲ و همکاران [۱۷] همچنین ثابت کردند که گونه‌های گازی Al و Si می‌توانند دانسیته سرامیک کاربید بور ناشی از فاز مذاب را بالا ببرند. تفاوت نتایج آنها با نتایج پیشنهاد شده توسط کوموزاوا و همکاران این است که علاوه بر فازهای SiC و Al₄C₃, Al₄SiC₄، فاز SiC در محصولات واکنش تشکیل شده است. آنها پیشنهاد کردند که Al گازی به طور مستقیم از پودر Al وارد شده است، اما گازی به طور مستقیم از پودر SiC وارد نشده است، زیرا SiC در دمای بالاتر از ۲۰۰۰ درجه سانتی‌گراد تصعید می‌شود. تصور می‌شد که Si گازی به وسیله واکنش بین SiC و Al ایجاد شده است.



۴-۲- تیتانیوم

تیتانیوم می‌تواند با کاربید بور واکنش دهد و فازهای جدید تشکیل شوند:



مقدار مطلق تغییر انرژی آزاد گیبس بر اساس داده‌های ترمودینامیکی واکنش‌های ابتدایی برای واکنش (1) در مقیاس دمایی بین ۱۰۰۰ تا ۱۶۰۰ درجه سانتی‌گراد بسیار بالاتر از واکنش (2) است. بدین ترتیب تولید محصولات TiB₂ و C در محل صورت خواهد گرفت که هر یک از آنها برای دانسیته سرامیک کاربید بور سودمند است. لوین^۳ و همکاران [۱۸] سرامیک Ti را به کاربید بور اضافه کرند و آنها دریافتند که Ti اثر کمی بر دانسیته پودرهای کاربید بور در دمای ۲۱۰۰ درجه سانتی‌گراد دارد اما در دمای ۲۱۹۰ درجه سانتی‌گراد دانسیته نسبی حدود ۸۷ درصد نسبت به دانسیته تئوری و استحکام خمی حدود 150 ± 11 MPa دارد.

۵-۲- بور

لی^۴ و همکاران [۱۹] بور را به عنوان یک افزودنی برای سینتر سرامیک کاربید بور مورد استفاده قرار داد و دریافت که بور می‌تواند دانسیته سرامیک کاربید بور را ارتقا دهد و همچنین استحکام خمی، چرمگی شکست، سختی و مدول الاستیک توسط اضافه کردن بور به کاربید بور بهبود یافته است.

گربچوک^۵ و کیسلی^۶ [۲۰] گزارش دادند که بور می‌تواند با کربن در کاربید بور غنی از کربن واکنش دهد و در نتیجه کاربید بور ستونی بر روی سطوح ذرات کاربید بور تشکیل دهد. علاوه بر این بور می‌تواند هر دو دانسیته و میکروساختی سرامیک کاربید بور را ارتقا دهد.

۳- نتیجه‌گیری

افزودنی‌های فلزی می‌توانند محیطی برای سینتر فاز مذاب در دماهای بالا فراهم کنند که می‌تواند فرایند انتقال توده جامد- مذاب را تسريع کند و به طور قابل توجهی باعث بهبود سینترپذیری سرامیک کاربید بور شود. با وجود اینکه برخی از فازهای کاربید فلزی که بواسطه واکنش بین افزودنی‌های فلزی و پودر کاربید بور در مرزدانه‌ها تشکیل شده‌اند، به طور کلی اثر منفی بر خواص مکانیکی

¹ Kumazawa

² Miyazaki

³ Levin

⁴ Liu

⁵ Grabchuk

⁶ Kislyi

سرامیک کاربید بور دارند؛ اما با این حال، به نظر می‌رسد استفاده از افزودنی فلزی یک روش مؤثر برای ارتقا دانسیته سرامیک کاربید بور می‌باشد. بهبود خواص مکانیکی، بهویژه مقاومت خمشی، باید بیشتر مورد بررسی قرار گیرد. دمای سینتر، اندازه ذرات، میزان و نوع کمک سینترها و ... عوامل مهمی هستند که در خواص کاربید بور تاثیرگذار می‌باشند. نتایج حاصل از دانسیته نسبی، دمای سینتر و خواص مکانیکی سرامیک کاربید بور با افزودنی‌های فلزی توسط پرس سرد بدون فشار در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱- تراکم نسبی، دمای سینتر و خواص مکانیکی سرامیک کاربید بور با افزودنی‌های فلزی توسط سینتر بدون فشار.

مدول الاستیک سختی ویکرز چرمگی شکست استحکام خمشی فشار دمای سینتر دانسیته افزودنی فلزی	(GPa)	(GPa)	(GPa)	(MPa.m ^{1/2})	اتمسفر (درجه سانتی گراد) نسبی (درصد)	دمای سینتر	محیط	۲۰۵۰_۲۱۵۰	۹۵	Al [۹]
۳۲۵ ± ۲۱/۹	۳۴ ± ۳	۳۱/۵ ± ۰/۸	۳۸۴ ± ۱۴/۵	۵/۵ ± ۰/۱	۲۷۰ ± ۱۵	۲۷۰ ± ۱۵	محیط	۲۰۵۰_۲۱۵۰	۹۵	Al [۹]
—	—	—	—	—	—	—	محیط	۲۱۰۰	۹۹/۲_۱۰۰	Si [۱۱]
۳۱/۵ ± ۰/۸	۳۸۴ ± ۱۴/۵	۲/۹ ± ۰/۴	۲۸۳/۳ ± ۳۳/۳	۲۸۳/۳ ± ۳۳/۳	۲۲۵۰	۹۵/۷	محیط	۲۲۵۰	۹۵/۷	Al-Si [۱۴]
—	—	—	—	—	—	۹۷/۴	خلاء	۲۲۲۶	۹۷/۴	Al-Si (gas) [۱۶]
—	—	—	—	—	۱۵۰ ± ۱۱	۸۷	خلاء	۲۱۹۰	۸۷	Ti [۱۸]

مراجع

- [1] C. Subramanian, A. K. Suri, T. S. R. Ch. Murthy, Development of boron based materials for nuclear applications, BARC News Letter, Issue No. 313 March-April 2010.
- [2] Lipp A. Boron carbide, production, properties and application. Technische Rundschau 1965;14:28-33.
- [3] L. Shi, Y. Gu, L. Chen, Y. Qian, Z. Yang and J. Ma: 'A lowtemperature synthesis of crystalline B4C ultrafine powders', SolidState Commun., 2003,128, 5-7.
- [4] J. E. Zorzi, C. A. Perrottoni, J. A. H. Jornada, of B4C ceramics prepared with several additives, Mater. Lett. 59 (2005) 2932-2935.
- [5] V. Domnich, S. Reynaud, R. A. Haber, and M. Chhowalla, "Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress," J. Am. Ceram. Soc., vol. 94, no. 11, pp. 3605-3628, Nov. 2011.
- [6] G. W. HOLLENBERG and W. V. CUMMINGS, "Effect of Fast Neutron Irradiation on the Structure of Boron Carbide," J. Am. Ceram. Soc., vol. 60, no. 11-12, pp. 520-525, Nov. 1977.
- [7] M.A. Kuzenkova, P.S. Kislyi, B.L. Grabchuk, N.I. Bodnaruk, The structure and properties of sintered boron carbide, J. Less CommonMet. 67 (1979) 217-223
- [8] D. C. Halverson, A. J. Pyzik, I. A. Aksay, Processing and micro-structural characterization of B4C/Al cermet, in: Proceedings of the Ceramic Engineering and Science, American Ceramic Society, July±August 1985, pp. 736±744.
- [9] M. Mashhadi, E. Taheri-Nassaj, and V. M. Sglavo, "Pressureless sintering of boron carbide," Ceram. Int., vol. 36, no. 1, pp. 151-159, Jan. 2010.
- [10] A. Pyzik and I. Aksay, "Multipurpose boron carbide-aluminum composite and its manufacture via the control of the microstructure," 1987.
- [11] T. R. Stibbs D, "Cold-pressed compositions.United States patent US 3,749,571. 1973 Jul 31.", Oct. .
- [12] K. F. Cai, C. W. Nan, X. M. Min, The effect of silicon addition on thermoelectric properties of a B4C ceramic, Mat. Sci. Eng. B-Solid 67(3) (1999) 102-107.
- [13] G. H. Wei HK, Zhang YJ, "[SiC/B4C composites prepared by hot pressing]. Bull Chin Ceram Soc. 2009;28 (2):249-252. Chinese.," 2009.
- [14] C. M. Xu, H. Zeng, G. J. Zhang, Pressureless sintering of boron carbide ceramics with Al-Si additives, Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 41 (2013) 2-6.
- [15] N. Frage, L. Levin, N. Frumin, M. Gelstein, M. P. Dariel, Manufacturing B₄C-(Al, Si) composite materials by metalalloyinfiltration, Journal of Materials Processing Technology 143-144(2003)486-490.
- [16] T. KUMAZAWA, T. HONDA, Y. ZHOU, H. MIYAZAKI, H. HYUGA, and Y. YOSHIZAWA, "Pressureless sintering of boron carbide ceramics," J. Ceram. Soc. Japan, vol. 116, no. 1360, pp. 1319-1321, 2008.
- [17] H. Miyazaki, Y. Zhou, H. Hyuga, Y. Yoshizawa, T. Kumazawa, J. Eur. Ceram. Soc.30 (2010) 999-1005.
- [18] L. Levin, N. Frage, and M. P. Dariel, "The effect of Ti and TiO₂ additions on the pressureless sintering of B4C," Metall. Mater. Trans. A, vol. 30, no. 12, pp. 3201-3210, Dec. 1999.
- [19] Liu WL, Tan J, Zhang HB, et al., "[Study on boron-doped B4C ceramics].;14(5):1-5. Chinese.," cnki.com.cn. China Ceramic Industry. 2007.
- [20] B. L. GRABCHUK and P. S. KISLYI, WSintering of Boron Carbide with Low Content of Free Carbon*, Proschkovaya Metal., 151 (1975) 27.