

اثر افزودن TiO_2 و C بر زینترینگ و خواص مکانیکی کامپوزیت سرامیکی بر پایه B_4C

احسان حسنی^۱، محمد حزه ثیان^۲

^۱ کارشناس ارشد مهندسی شیمی، محقق پژوهشکده صنایع هوایی، تهران.

^۲ کارشناس ارشد مهندسی شیمی، مسئول فنی آزمایشگاه شرکت صنعتی نوید زر شیمی، منطقه ویژه اقتصادی ماهشهر.

چکیده

کامپوزیت‌های سرامیکی بر پایه B_4C دارای خواص سختی بالا، مقاومت سایشی خوب و وزن مخصوص پایین می‌باشد، ولی خاصیت زینترپذیری ضعیف کاربید بور به دلیل وجود پیوند کووالانت درون شبکه کریستالی و دمای زینتر بالای آن از اشکالات تولید و کاربرد کاربید بور می‌باشد. عمده مشکلات در زمینه زینترینگ کاربید بور پایداری شیمیایی بالای B_4C بوده که قابلیت زینتر شدن و تراکم پذیری آن را محدود می‌کند. برای تقویت خاصیت زینتر شدن و تراکم پذیری این سرامیک روشی که مورد توافق اکثر محققین می‌باشد افزودن یک فاز ثانویه به سرامیک است. از طرفی افزودن این مواد در مقادیر زیاد بر اساس قانون اختلاط فازی در بسیاری از موارد باعث کاهش و یا تضعیف خواص مکانیکی سرامیک می‌گردد. تحقیقات وسیعی در زمینه کاهش این اثرات انجام شده است. در این تحقیق تلاش شده است که خواص زینتر شدن کاربید بور به وسیله افزودنی‌های مختلف TiO_2 و C مورد بررسی قرار گیرد. تاکنون کار تحقیقاتی خاصی در زمینه مقایسه تأثیر این کمک زینتر بر رفتار زینترینگ و خواص مکانیکی کاربید بور انجام نشده است و لذا انجام این کار تحقیقاتی می‌تواند به روشن شدن تأثیرات آنها کمک شایان توجهی نماید.

واژه‌های کلیدی: کاربید بور، زینترینگ، خواص مکانیکی B_4C ، سرامیک‌های کاربیدی، تراکم پذیری.

¹ Ehsaneng1365@gmail.com

² haz_mohamad@yahoo.com

مقدمه

کاربید بور متعلق به گروه مواد سخت غیر فلزی می‌باشد و پس از الماس و نیتريد بور مکعبی سخت‌ترین ماده است [۱،۲]. در بین کاربیدهای نسوز، بعد از تنگستن، تیتانیوم و سیلیکون، کاربید بور از اهمیت ویژه‌ای برخوردار بوده و به عنوان یک ماده استراتژیک، به علت سختی بالا، دانسیته پایین، سطح مقطع بالا برای جذب نوترون، پایداری شیمیایی و ... به کار برده می‌شود. کاربید بور پودر کریستالی تیره مایل به سیاه است که دارای ساختار رمبوهدرال می‌باشد [۳].

کاربید بور دارای نقطه ذوب 2447°C بوده و مذاب حاصله در بالاتر از 3500°C می‌جوشد. دانسیته این ماده gr/cm^3 $2/52$ است. کاربید بور یکی از پایدارترین ترکیبات است و آنتالپی استاندارد تشکیل آن پایین است. این ماده در مقابل محلول‌های آبی اکثر قلیائی‌ها و اسیدهای معدنی معمولی مقاوم است.

در صنعت هوافضا، کاربید بور در کنار وزن مخصوص پایین به خاطر گرمای احتراق بالایی (51900 J/g) که در هنگام ترکیب با اکسیژن تولید می‌کند، این ماده را به عنوان یک سوخت جامد مفید برای موشک‌ها مطرح ساخته است [۴]. کامپوزیت‌های سرامیکی بر پایه B_4C دارای خواص سختی بالا، مقاومت سایشی خوب و وزن مخصوص پایین می‌باشد، ولی خاصیت زینترپذیری ضعیف کاربید بور به دلیل وجود پیوند کووالانت درون شبکه کریستالی و دمای زینتر بالای آن از اشکالات تولید و کاربرد کاربید بور می‌باشد.

عمده مشکلات در زمینه زینترینگ کاربید بور پایداری شیمیایی بالای B_4C بوده که قابلیت زینتر شدن و تراکم پذیری آن را محدود می‌کند. برای تقویت خاصیت زینتر شدن و تراکم پذیری این سرامیک روشی که مورد توافق اکثر محققین می‌باشد افزودن یک فاز ثانویه به سرامیک است.

از طرفی افزودن این مواد در مقادیر زیاد بر اساس قانون اختلاط فازی در بسیاری از موارد باعث کاهش و یا تضعیف خواص مکانیکی سرامیک می‌گردد. تحقیقات وسیعی در زمینه کاهش این اثرات انجام شده است. در این تحقیق تلاش شده است که خواص زینتر شدن کاربید بور به وسیله افزودن TiO_2 و C مورد بررسی قرار گیرد.

شرح کار

روش‌های مختلفی برای زینترینگ پودرهای کاربید بور وجود دارد، به طور کلی آخرین عملیاتی که بر روی مواد شکل داده شده انجام می‌شود تف جوشی یا زینترینگ می‌باشد. تف جوشی واکنشی است که در بین ذرات در درجه حرارت کمتر از نقطه ذوب حداقل یکی از اجزاء تشکیل دهنده انجام می‌شود. در این مرحله خواص نهایی قطعه سرامیکی تعیین می‌گردد، بنابراین در پروسه ساخت و تهیه ترکیبات سرامیکی این مرحله از اهمیت فوق‌العاده‌ای برخوردار می‌باشد.

هدف از زینترینگ کاربید بور توسعه مسیر زینترینگ در دمای پایین و افزایش تافنس شکست کامپوزیت‌های بر پایه B_4C برای کاربردهای عملی است. در این روش از پودر کاربید بور ریزدانه، با اندازه ذره زیر 10 میکرون، که دارای خلوص بالایی نیز باشد، استفاده می‌شود.

کامپوزیت‌های سرامیکی بر پایه B₄C دارای خواص سختی بالا، مقاومت سایشی خوب و وزن مخصوص پایین می‌باشد، ولی خاصیت زینترپذیری ضعیف کاربرد بور بدلیل وجود پیوند کووالانت درون شبکه کریستالی و دمای زینتر بالای آن از اشکالات تولید و کاربرد کاربرد بور می‌باشد [۵].

گروهی از محققین اثر افزودن کربن آزاد را بر خواص زینترینگ و خواص مکانیکی B₄C بررسی کرده‌اند که افزودن کربن باعث ممانعت از انتقال جرم در حین فرآیند زینترینگ و لذا جلوگیری از رشد دانه‌ها می‌شود. براساس نظریه این محققین وجود ذرات نانومتری از کربن، انتقال جرم سطح به سطح را مابین ذرات B₄C محدود نموده و لذا از رشد دانه‌ها ممانعت به عمل می‌آورد. بهترین وضع از نظر ممانعت از رشد دانه‌ها بر این اساس در حالتی است که ذرات کربن به مقدار ماکزیمم ۴ wt % به پودر B₄C اضافه گردد. در این حالت می‌توان به ماکزیمم دانسیته نسبی رسید [۶].

در کار تحقیقاتی مذکور، از TiO₂ و C به عنوان ماده افزودنی و از شیوه ریخته‌گری تزریقی برای تهیه قطعات خام و سپس از روش زینتر بدون اعمال فشار برای زینترینگ قطعات استفاده شده است. برای بهبود خواص زینترینگ B₄C به وسیله افزایش کمک زینترها تحقیقات وسیعی در چند دهه گذشته انجام شده که در حال حاضر نیز تحقیقات در این زمینه همچنان در حال انجام است. تحقیقات انجام شده بیانگر این موضوع است که در صورت استفاده از بعضی از کمک زینترها می‌توان دمای زینترینگ را کاهش داد [۷،۸].

در این کار اثرات افزایش TiO₂ و C بر خواص زینترینگ B₄C بررسی شده است. مقدار TiO₂ و C به گونه‌ای در نظر گرفته شد که پس از زینترینگ مقادیر ۲۵-۰٪ حجمی از فاز TiB₂ تولید کند. زینترینگ سرامیک مذکور براساس روش CHR (نرخ ثابت گرمایی) در نظر گرفته شد. براساس این روش دانسیته این سرامیک‌ها بنا به معادله سینتیکی زیر تعیین می‌گردد:

$$dp/dt = ((1-p) \exp(-Q_{GB}/RT)) / tD^4 \quad (1)$$

که p دانسیته نسبی، Q_{GB} انرژی اکتیواسیون نفوذ دانه‌ها، D اندازه دانه و R ثابت عمومی گازها می‌باشد. برای سادگی مجموعه اگر فرض شود دما به صورت خطی با زمان تغییر می‌کند یعنی:

$$T = V dt \quad (2)$$

داریم:

$$dp/dt = ((1-p) \exp(-Q_{GB}/RT)) / VTD^4 \quad (3)$$

بنابراین اعمال شرط خطی بودن دما منجر به حذف پارامتر مستقل زمان از معادله می‌گردد بنابراین می‌توان p را به عنوان تابعی از دما محاسبه نمود، مقدار Q_{GB} را می‌توان از منحنی آرنیوس با فرض ثابت بودن D محاسبه نمود. اثر افزودن همزمان C و TiO₂ بر خواص زینترینگ B₄C توسط تعدادی از محققین بررسی شده است [۹،۱۰].

بر اساس نظر این محققین B_4C با TiO_2 با انجام واکنش زیر TiB_2 تولید می‌کند:



با انجام این واکنش ذرات ریز TiB_2 با ابعاد کمتر از 100 nm در مرزخانه‌های B_4C توزیع می‌گردند. ظهور این ذرات در مرزخانه‌ها سبب بهبود فرآیند انتقال جرم مابین ذرات B_4C شده و لذا دمای زینترینگ کاهش می‌یابد. در ادامه فرآیند، رشد ذرات TiB_2 اگرچه باعث افزایش استحکام و چقرمگی شکست کامپوزیت می‌گردد، ولیکن مقدار تنش‌های فشاری پسماند گرمایی را در زمینه B_4C افزایش می‌دهد [۱۱].

بنابراین حضور این ذرات می‌تواند اثرات بسیار مفیدی در بهبود خواص مکانیکی همراه با کاهش دمای زینترینگ داشته باشد. با استفاده از این روش کامپوزیت B_4C-TiB_2 از برهم‌کنش B_4C با TiO_2 و C تهیه گردید.

بحث و نتایج

بر اساس مشاهدات با افزایش دمای زینترینگ از $1800^\circ C$ تا $2100^\circ C$ ، دانسیته متناسب با دما افزایش و با افزایش درصد TiB_2 دانسیته نسبی کاهش می‌یابد. بر این اساس این کاهش دانسیته ناشی از کاهش کربن موجود در ساختار B_4C بر اساس واکنش شماره (۴) می‌باشد.

انجام این واکنش، منجر به تولید گاز بیشتر و افزایش مقدار تخلخل می‌گردد. این تفاوت‌ها در دمای $1800^\circ C$ زیاد بوده ولی با افزایش دما به $2100^\circ C$ این تفاوت‌ها از بین رفته و اثر افزایش TiB_2 بر افزایش دانسیته نسبی کاهش می‌یابد [۱۰].

با بررسی تغییرات دانسیته نسبی بر حسب دما مشاهده شده است که در دمای $2070^\circ C$ ارتباط مابین درصد دانسیته نسبی و زمان به صورت خطی بوده و با افزایش زمان درصد دانسیته نسبی افزایش می‌یابد. ماکزیمم دانسیته استحصالی در این حالت 92% دانسیته تئوریک می‌باشد. با افزایش دما به $2100^\circ C$ مشاهده شد که دانسیته قطعات حاوی TiB_2 به صورت خطی با زمان افزایش یافته و سپس ثابت می‌شود.

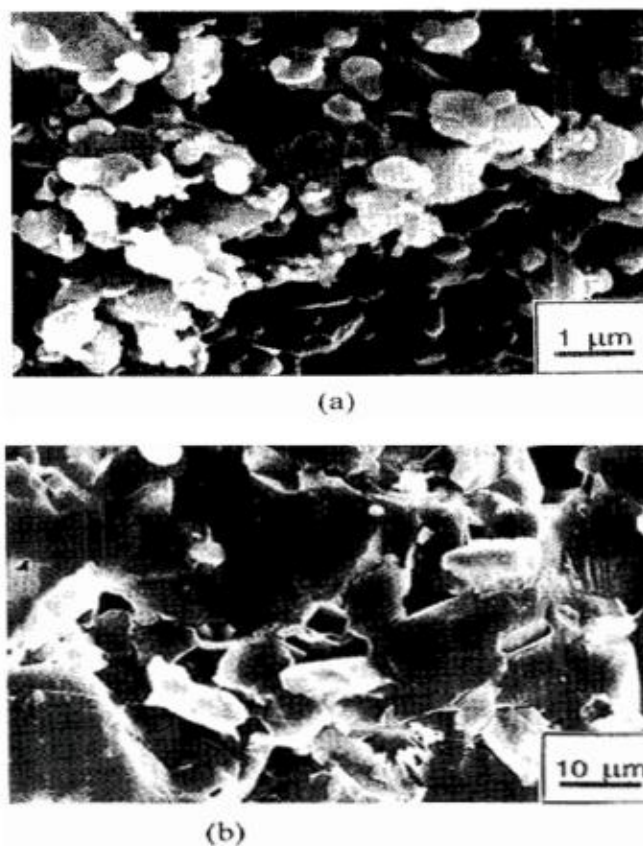
ثابت شدن دانسیته نسبی، ناشی از رشد دانه‌ها می‌باشد، در حالی که در کامپوزیت فاقد TiB_2 فرآیند رشد دانه‌ها کند می‌باشد.

با افزایش دما به $2130^\circ C$ همچنان افزایش دانسیته ادامه داشته و حداکثر به 97% دانسیته تئوری می‌رسد. بالاترین مقدار دانسیته نسبی برای قطعات با 5% حجمی از TiB_2 و پایین‌ترین مقدار برای قطعات فاقد TiB_2 بدست می‌آید.

با افزایش مقدار TiB_2 و زمان زینترینگ، فرآیند رشد دانه‌ها شدیدتر شده و دانه‌ها خشن‌تر می‌شوند.

بر این اساس رشد دانه‌ها از رابطه (۵) تبعیت نموده که در آن Q_G انرژی اکتیواسیون خشن شدن، D_0 اندازه ذرات اولیه و پارامتر ثابت n برابر ۴ می‌باشد.

$$D^n - D_0^n = t * \exp(-Q_G/RT) \quad (5)$$



شکل ۱: تصاویر مقطع میکروسکوپی نمونه‌های $B_4C-15\%TiB_2$ زینتر شده (a) دمای $1800^\circ C$ (b) دمای $2100^\circ C$ [۱۰].

در شکل ۱ تصاویر مقاطع میکروسکوپی از نمونه‌های حاوی ۱۵٪ از TiB_2 زینتر شده در دمای $2100^\circ C$ مقایسه شده‌اند. فاز سفید TiB_2 و فاز خاکستری B_4C می‌باشد. با مقایسه مشاهده می‌گردد که در نمونه‌های با دانسیته بالا شکست بصورت درون دانه‌ای می‌باشد. همچنین مشاهده می‌شود که ذرات TiB_2 حبس شده در دانه‌های B_4C ریز بوده در حالی که ذرات موجود در مرزدانه‌ها خشن می‌باشد که این امر گویای رشد ذرات TiB_2 به صورت نفوذ در امتداد مرزدانه‌های B_4C می‌باشد.

- [1] Bouchacourt, M., and Thevenot, F., 1985, "The Correlation Between the Thermoelastic Properties and Stoichiometry in The Boron Carbide Phase B_4C ", B10.5C., J. Mater. Sci, 20, 237-47.
- [2] Makarenko, G.N., 1997, "Borides of IVB Group, in Boron and Refractory Borides", 310-330.
- [3] Thevenot, F., 1982, "Formation of Bonds Between Elements of Group IVB (C, Si, Ge, Sn, Pb) and Group IIIB (B, Al, Ga, In, Te) in Inorganic Reaction and Method", ed. J.J, Hagen, 10-11.
- [4] Gray Savage., 1990, "Ceramic Armor", Metals and materials, August, 212-214.
- [5] Helgesson, C.I., Keramer., 1997, Karma Materials., 13:e.E. Liber AB, pp.441-470.
- [6] Thevenot, F., 1990,"Boron Carbide, A Comprehensive Review", Euro. Ceramic Soc. 6, 205-225.
- [7] Lipp, Dr. A., 1965, "Boron Carbide Production and Application", Technological Review, 14, 23-28.
- [8] Liang, C.H., Meng, G.W., Chen, W., Wang, Y.W., 2000, "Growth and Characterization of TiC Nanorods Activated by Nickel Nano particles", J. Crystal. Growth 220, 296-300.
- [9] Chen, Y., Pan, J., and X Huang, 1998, "The Effect of Deposition Temperature on the Growth of TiC Whiskers By the Vapor-Liquid-Solid Mechanism", J. Crystal. Growth, 171-174.
- [10] Futamoto, M., Yuito, I., and Kawabe, U., 1983, "Hafnium Carbide and Nitride Whisker Growth by Chemical Vapor Deposition", J. Cryst. Growth 61, 69-74.
- [11] Bonard, J.M., Salvetat, J.P., Stockli, T., Heer, W.A., Forro, L., Chatelin, A., 2005, "Field Emission from Single Walled Carbon Nanotube", Apple.Phys.Lett, Vol.73, No.7, pp.918-920.