

تأثیر افزودنی کربن اکتیو بر روی ریزساختار و ترکیبات فازی سرامیک کاربید بور زینتر واکنشی

احمد بیات*^۱، امید میرزایی^۱، حمیدرضا بهاروندی^۲

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

۲- استادیار، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه سمنان، سمنان، ایران

۳- دانشیار، مجتمع مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران، تهران، ایران

*عهده‌دار مکاتبات: ahmad.bayat@students.semnan.ac.ir

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۸/۰۱/۲۸، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۶/۱۲)

چکیده: کاربیدبور به دلیل خواصی مانند سختی بالا، مدول الاستیک بالا، چگالی پایین و غیره، بسیار مورد توجه است. با این حال کاربرد آن به علت مشکل در زینتر پذیری و چقرمگی شکست پایین، محدود است. در این تحقیق از روش پرس تک‌محوری با فشار ۱۴۰ MPa برای فرآیند ساخت پیش‌فرم‌های متخلخل کاربید بور استفاده گردیده است. مواد اولیه مورد استفاده، پودر B₄C با اندازه ۴۳ میکرون، افزودنی کربن اکتیو به میزان ۰، ۵ و ۱۰ درصد وزنی و پودر رزین فنولیک به عنوان بایندر و عامل ایجاد تخلخل به میزان ۹٪ وزنی می‌باشد. عملیات رخنه‌دهی با مذاب سیلیسیم و تولید سرامیک RBBC در کوره خلأ، در دمای ۱۶۰۰ درجه سانتی‌گراد انجام شد. در طی فرآیند فلزخورانی، فاز β-SiC تشکیل شده از سیلیسیم و کربن، موجب افزایش خواص استحکامی نمونه‌ها و همچنین دانسیته حجمی آن‌ها شده است. با افزایش کربن اکتیو، مقدار سیلیسیم باقی‌مانده از ۳۵٪ حجمی به ۱۸٪ حجمی کاهش یافته و در مقابل فاز کاربید سیلیسیم ثانویه از ۱۰٪ حجمی به ۲۱٪ حجمی افزایش یافته است. کاهش سیلیسیم باقی‌مانده و افزایش فاز β-SiC توسط نرم‌افزار آنالیز تصویری مشخص شده است.

واژه‌های کلیدی:

پیش‌فرم متخلخل کاربیدبور، افزودنی کربن اکتیو، فلزخورانی و سرامیک RBBC.

کاربرد این ماده را در صفحات زرهی سبک از جمله حفاظت هلی کوپترها و ساخت جلیقه‌های ضد گلوله ممکن ساخته است [۱-۲]. مشکل اصلی کاربید بور پایداری شیمیایی بالا است که قابلیت زینتر شدن و تراکم‌پذیری آن را محدود می‌کند. علت این امر، پیوندهای کوالانت قوی، پلاستیسیته کم، قابلیت خود نفوذی پایین، مقاومت بالا در برابر لغزش مرزانه و انرژی سطحی پایین کاربید بور خالص است. علاوه بر تراکم‌پذیری ضعیف، چقرمگی شکست پایین کاربید بور (کمتر از $2 \text{ Mpa.m}^{1/2}$) نیز، کاربرد آن را محدود کرده است [۳-۴].

۱- مقدمه

کاربید بور^۱ ماده‌ی بسیار سخت و مناسب برای بسیاری از کاربردهای دما بالا است و خواصی نظیر سختی بالا (GPa) ۲۹/۱، دانسیته پایین ($2/52 \text{ g.cm}^{-3}$)، نقطه ذوب بالا (°C) ۲۴۴۷، مدول الاستیک خوب (۴۴۸ GPa)، پایداری شیمیایی مناسب، قابلیت جذب نوترون و غیره را دارد که خواص استراتژیک کاربید بور در خصوص مسئله جذب نوترون موجب کاربردهای آن در تأسیسات هسته‌ای شده و همچنین

دیگر باعث افزایش چقرمگی شکست می‌شود [۱۱]. در مطالعه انجام شده دیگر تأثیر افزودنی آلومینیوم بر روی ریزساختار سرامیک‌های RBBC بررسی شده است که با توجه به نتایج به دست آمده، با افزایش مقدار آلومینیوم، حلالیت کاربید بور در سیلیسیم مذاب افزایش یافته است [۱۲]. برخی از سرامیک‌هایی که تاکنون به روش رخنه‌دهی تولید شده‌اند، عبارت‌اند از: رخنه‌دهی آلومینیوم درون پیش‌فرم‌های $\text{SiC-B}_4\text{C}$ [۱۳]، رخنه‌دهی آلومینیوم درون پیش‌فرم‌های اکسیدی به همراه افزودنی لیتیم [۱۴-۱۵]، رخنه‌دهی آلیاژهای مس در SiC تحت خلأ [۱۶] و رخنه‌دهی سیلیسیم درون پیش‌فرم‌های SiC و B_4C [۱۷].

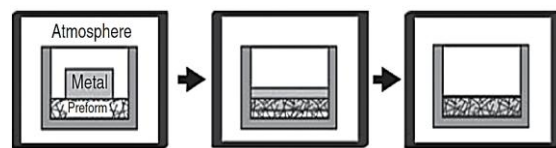
در زمینه فرآیند پیوندی واکنشی کاربید بور (RBBC) تحقیقات متعددی از جمله بررسی تأثیر آلومینیوم بر روی ریزساختار [۱۳]، تأثیر مقدار سیلیسیم بر روی خواص [۱۳] و بررسی خواص استاتیکی و دینامیکی قطعات تولیدی به این روش [۱۳] صورت گرفته است و در این پژوهش، برای اولین بار تأثیر افزودنی کربن اکتیو بر روی ریزساختار سرامیک RBBC بررسی شده است. به منظور بررسی ریزساختار از میکروسکوپ الکترونی (SEM) و نرم‌افزار تصویری کلمکس^۵ استفاده شده است.

۲- مواد و روش انجام آزمایش

۲-۱- مواد اولیه

به منظور بررسی تأثیر افزودنی کربن اکتیو بر روی ریزساختار سرامیک $\text{B}_4\text{C-SiC}$ ، طبق جدول ۱، از پودر کاربید بور (خلوص ۹۹/۷٪)، ۹٪ وزنی رزین فنولیک به عنوان بایندر و عامل ایجاد تخلخل و کربن اکتیو با اندازه $D_{50} = 22/96 \mu\text{m}$ در مقادیر ۰، ۵ و ۱۰ درصد وزنی، به عنوان منبع کربن جهت واکنش با سیلیسیم مذاب و تشکیل کاربید سیلیسیم ثانویه استفاده شده است. چراکه کربن از نوع گرافیت به دلیل ترشوندگی پایین توسط مذاب، خیلی مناسب فرآیند رخنه‌دهی نمی‌باشد [۱۸]. محلول اتانول با خلوص ۹۹/۷٪ نیز به عنوان محیط آسیاب‌تر جهت ترکیب کردن پودرها به کار گرفته شد. شکل ۲ توزیع اندازه ذرات کاربید بور را نشان می‌دهد که به ترتیب دارای $D_{10} = 6/23 \mu\text{m}$

رسیدن به دانسیته نسبی بسیار بالا معمولاً با روش‌های پرهزینه پرس گرم در دماهای بالاتر از 2300°C امکان‌پذیر است، ولی در یک قطعه کاملاً متراکم B_4C ، حساسیت به شکست ترد همچنان باقی است [۵]. لذا برای حل این مشکلات و تولید اقتصادی قطعات کاربید بور بهتر است که از روش اتصال زینتر واکنشی^۲ استفاده گردد که نسبت به روش‌های مرسوم کم‌هزینه‌تر و دارای خواص بسیار مطلوبی است [۶]. تکنولوژی زینتر واکنشی اولین بار در سال ۱۹۵۰ با رخنه‌دهی سیلیسیم مذاب در پیش‌فرم کاربید سیلیسیم انجام شد [۷]. یکی از پرکاربردترین روش‌های رخنه‌دهی، فلز خورانی تحت نیروی گرانش در فشار خلأ می‌باشد که این فرآیند به صورت شماتیک در شکل ۱ نشان داده شده است [۸]. کلیات فرآیند رخنه‌دهی شامل جریان یافتن یک سیال به درون فضای خالی یک ساختار متخلخل بوده که در اثر واکنش فلز مذاب با سطح ذرات پیش‌فرم و ایجاد یک شبکه مستحکم، سرامیک زینتر واکنشی تشکیل می‌گردد [۹].

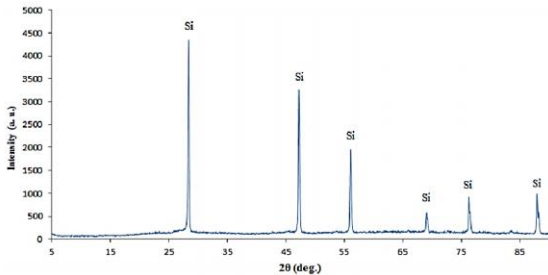


شکل (۱): شماتیک فرآیند رخنه‌دهی تحت نیروی گرانش در فشار

خلأ [۸].

جنبه‌های مختلفی از فرآیند پیوندی واکنشی کاربید بور در چندین تحقیق مطالعه شده است. هاین و همکارانش^۳ خواص استاتیکی و دینامیکی با نرخ کرنش $\dot{\epsilon} = 10^3$ بر ثانیه را در سرامیک RBBC را بررسی کرده‌اند. در این تحقیق مشاهده شد که خواص استاتیکی سرامیک‌ها مانند سختی، مدول الاستیک و چقرمگی شکست (K_{IC}) به سیلیسیم باقی‌مانده وابسته است، در حالی که خواص دینامیکی مانند استحکام دینامیکی و چقرمگی شکست دینامیکی (K_{ID}) نسبت به سیلیسیم باقی‌مانده حساس نیستند [۱۰]. چیلار و همکارانش^۴ نشان داده‌اند که افزایش سیلیسیم باقی‌مانده در ساختار کامپوزیت RBBC باعث کاهش سختی، استحکام خمشی و مدول یانگ شده و از طرف

برای انجام رخنه‌دهی درون تخلخل‌های پیش‌فرم متخلخل کاربرد بور و عملیات فلزخورانی از کلوخه سیلیسیمی با خلوص ۹۹/۹ درصد استفاده شد. شکل ۵ الگوی پراش اشعه ایکس سیلیسیم را نشان می‌دهد.



شکل (۵): الگوی پراش اشعه ایکس از کلوخه سیلیسیمی مورد استفاده.

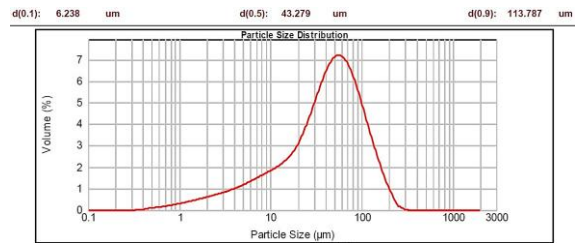
جدول (۱): ترکیبات اولیه و مشخصات سرامیک‌های RBBC تولید شده.

نمونه	دمای فلزخورانی (°C)	فشار پرس (MPa)	کاربیدبور (Wt. %)	کربن اکتیو (Wt. %)	رزین فنولیک (Wt. %)
RB-1	۱۶۰۰	۱۴۰	۹۱	۰	۹
RB-2	۱۶۰۰	۱۴۰	۸۶	۵	۹
RB-3	۱۶۰۰	۱۴۰	۸۱	۱۰	۹

۲-۲- روش انجام تحقیق

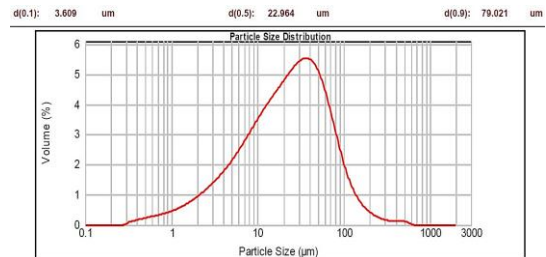
جهت تولید پیش‌فرم کاربرد بور، ابتدا مخلوط پودرها با نسبت وزنی پودر به گلوله ۱ به ۱۰ در آسیاب سیاره‌ای با محیط‌تریخته شد و به مدت ۲ ساعت با سرعت ۱۷۰ rpm عملیات مخلوط کردن پودرها صورت گرفت. گلوله‌های مورد استفاده از جنس کاربرد تنگستن و محافظه آسیاب سیاره‌ای جهت عملیات ترکیب کردن پودرهای اولیه نیز از جنس فولاد زنگ‌نزن بودند. سپس برای خارج کردن اتانول از پودر ترکیب شده که به عنوان ماده‌ترکننده آسیاب استفاده شده بود، مخلوط پودرها درون آون با دمای ۸۰ تا ۹۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۴-۶ ساعت قرار گرفته و به منظور جلوگیری از آگلومراسیون پودرها، پس از آسیاب دستی در هاون، از الک با مش ۶۵ عبور داده شدند. بعد از آن، عملیات شکل‌دهی پودرهای آماده شده با استفاده از پرس هیدرولیک تک‌محوره در قالب فولادی تحت فشار ۱۴۰ MPa صورت گرفت. نمونه‌های مستطیلی تولیدی دارای

توزیع اندازه ذره کربن اکتیو را نشان می‌دهد که توزیع ذرات کاربرد بور و کربن اکتیو توسط دستگاه آنالیز PSA مدل Masterizer 2000 اندازه‌گیری شده‌اند. سطح ویژه پودرهای کاربرد بور و کربن اکتیو به ترتیب به ترتیب $0.1865 \text{ m}^2/\text{g}$ و $0.1764 \text{ m}^2/\text{g}$ می‌باشند. تصویر میکروسکوپ الکترونی (SEM) از مورفولوژی ذرات پودر کاربرد بور استفاده شده با اندازه $43 \mu\text{m}$ و بزرگنمایی $500\times$ ، در شکل ۴ آورده شده است. مورفولوژی دنداندار و گوشه‌دار بودن ذرات به خوبی قابل مشاهده است.



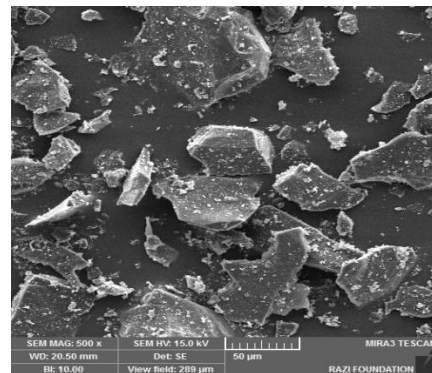
شکل (۲): پودر کاربرد بور پس از آنالیز PSA با اندازه ذره $43 \mu\text{m}$

$$D_{50}=43$$



شکل (۳): پودر کربن اکتیو پس از آنالیز PSA با اندازه ذره $22 \mu\text{m}$

$$D_{50}=22$$



شکل (۴): تصویر تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی

(FESEM) از پودر اولیه کاربرد بور با اندازه $D_{50}=43 \mu\text{m}$

بهره برده شد. تعیین استحکام خمشی (مدول گسیختگی) قطعات توسط آزمون خمش سه نقطه‌ای و بر اساس استاندارد ASTM C1161-02c صورت گرفت. برای این منظور از دستگاه آزمون خمش با نرخ بارگذاری ۰/۵ mm/min استفاده شد. میزان دانسیته و تخلخل نمونه‌ها با استفاده از روش ارشمیدس و بر اساس استاندارد ASTM B311 مورد بررسی قرار گرفت.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز پراش اشعه ایکس

برای مشخص کردن فازهای موجود در کامپوزیت RBBC از آزمایش پراش اشعه ایکس استفاده شده است. شکل ۶ طیف XRD مربوط به کامپوزیت RBBC را نشان می‌دهد که این کامپوزیت شامل فازهای B_4C اولیه، SiC ثانویه، Si باقیمانده و فاز کاربیدی جدید $B_{12}(C, Si, B)_3$ می‌باشد. واکنش‌های احتمالی میان سیلیسیم، کربن، کاربید بور در دمای فلزخورانی ($1600^\circ C$) در واکنش‌های (۱) و (۲) آورده شده است [۱۹-۲۰]:

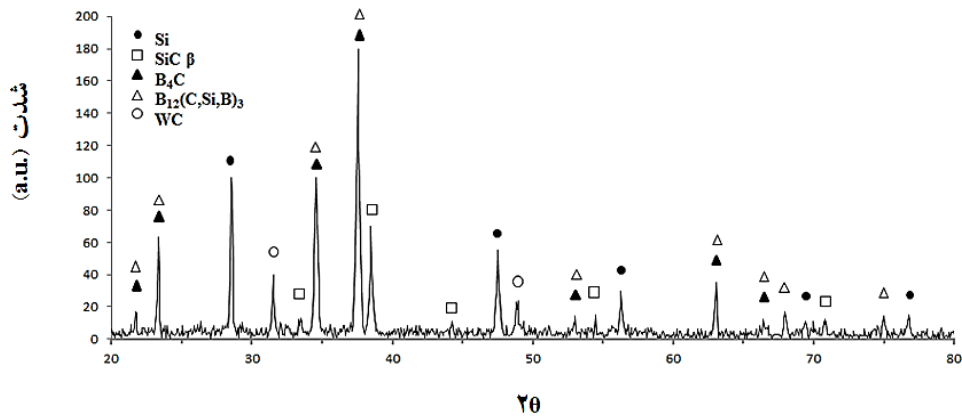


با توجه به نفوذ اتم‌های بور و کربن بر اساس واکنش انحلال-رسوب، تشکیل فاز کاربید سه‌تایی $B_{12}(C, Si, B)_3$ طبق رابطه (۱) صورت می‌گیرد که در الگوی پراش اشعه ایکس قابل مشاهده است. طبق رابطه (۲) نیز، فاز β -SiC در اثر واکنش بین سیلیسیم و کربن آزاد موجود به وجود آمده است. مقادیر WC موجود نیز حدس زده می‌شود که از گلوله‌های موجود در آسیاب سیاره‌ای در حین مخلوط کردن پودرها وارد شده باشد.

ابعاد $32 \times 16 \times 4/5$ میلی‌متر بودند. پس از عملیات شکل‌دهی، به منظور حذف مواد فرار و تشکیل پیش‌فرم‌های متخلخل، قطعات با نرخ $2^\circ C/min$ تا دمای $600^\circ C$ در کوره با اتمسفر آرگون حرارت داده شدند و جهت اطمینان یافتن از تکمیل فرآیند پیرولیز، ۱ ساعت در این دما نگهداشته شدند. در نهایت عملیات فلزخورانی به منظور تولید کامپوزیت RBBC صورت گرفت. در این مرحله یک قطعه سیلیسیم خالص بر روی سطح پیش‌فرم تهیه شده به روش پرس قرار داده شد و پس از قرارگیری در کوره با اتمسفر خلأ 3×10^{-5} torr تا دمای $1600^\circ C$ با نرخ $10^\circ C/min$ حرارت داده شد و سپس جهت تکمیل فرآیند ذوب شدن سیلیسیم داخل پیش‌فرم و انجام واکنش‌های مورد نیاز، به مدت یک ساعت در دمای فلزخورانی نگهداشته شدند. سیلیسیم مذاب رخنه داده شده داخل پیش‌فرم کاربید بور حفرات را پر می‌کند و با ذرات کاربید بور یا کربن آزاد واکنش می‌دهد و کامپوزیت RBBC به دست می‌آید.

۳-۲- ارزیابی‌های انجام شده

به منظور انجام آنالیز فازی، از دستگاه پراش اشعه ایکس مدل D8 Bruker با استفاده از پرتوی $CuK\alpha$ و فیلتر نیکل با ولتاژ ۴۰ KV استفاده شد. برای بررسی ریزساختار نمونه‌ها، پس از سنباده‌زنی و پولیش به وسیله خمیر الماسه‌های $6 \mu m$ ، $3 \mu m$ و $1 \mu m$ ، سطح نمونه‌های فلزخورانی شده با محلولی حاوی یک درصد وزنی KOH و به مدت ۹۰ ثانیه اچ شده و به وسیله دستگاه SEM با ولتاژ اعمالی ۱۵-۳۰ KV مورد بررسی قرار گرفت. آنالیز نقطه‌ای، خطی نمونه‌ها نیز به وسیله EDAX انجام شد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی توسط دستگاه‌های SEM و FESEM به ترتیب با مدل‌های MIRA 3-XMU و VEGA\TESCAN-LMU گرفته شده است. جهت بررسی درصد فازهای تشکیل شده از نرم‌افزار آنالیز تصویری کلمکس (Clemex CIR, Version 4.0)



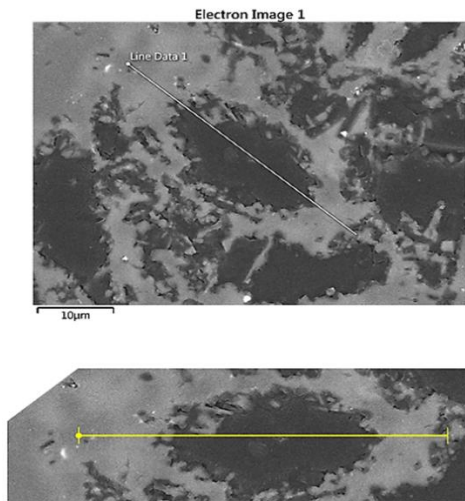
شکل (۶): آنالیز پراش اشعه ایکس برای کامپوزیت RBBC

۳-۲- بررسی ساختار میکروسکوپی

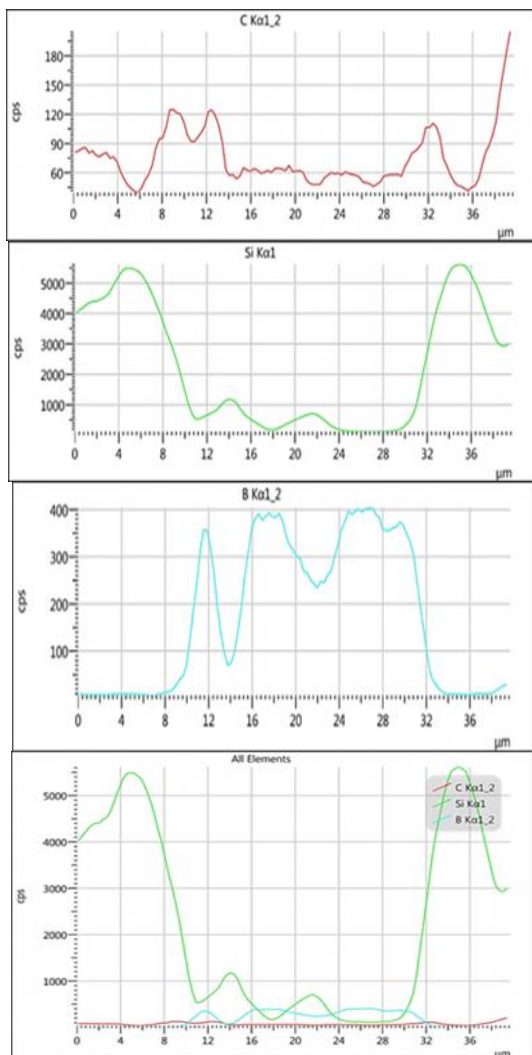
به منظور تولید سرامیک‌های زیتتر واکنشی، زمانی که پودرهای خام توسط عملیات پرس شکل داده شدند، پیش از فرآیند فلزخورانی بایستی کاملاً تمامی مواد افزوده شده به آن خارج گردند. اگر ماده پلیمری همچنان در مرحله رخنه دهی در بدنه وجود داشته باشد، حجم بالایی از گاز با یک الگوی نامتعارف و غیرقابل کنترل آزاد خواهد شد که منجر به ایجاد ترک در نمونه می‌گردد. مقدار و نرخ گرمای موردنیاز برای تبخیر و واکنش‌های لازم برای تجزیه بایندر، از اهمیت بالایی برخوردار است. با در نظر گرفتن ملاحظات انتقال جرم (حجم مواد آزاد شده) و حرارت، این دو فرآیند با ایجاد تنش پسماند در قطعه همراه هستند که ناشی از گرادبان‌های دمایی یا فشاری مایع یا گاز در بدنه می‌باشد [۲۱]. این تنش‌ها بایستی کنترل شوند تا از ایجاد ترک و پیچ خوردگی در قطعه جلوگیری به عمل آید.

تصاویر ساختار میکروسکوپی پیش فرم کاربرد بور قبل و بعد از فرآیند پیرولیز در بزرگنمایی $\times 2000$ ، در شکل ۷ نمایش داده شده‌اند. هدف از تهیه این تصاویر بررسی و مشاهده ساختار میکروسکوپی و اطمینان یافتن از حذف پلیمرها از ساختار می‌باشد. شکل (۷-ا)، تصویر پیش فرم خام را قبل از عملیات پیرولیز نشان می‌دهد. همان‌طور که در تصویر مشاهده می‌شود، نمونه حاوی مقادیر تخلخل‌های ریز و کم در ساختار است که صرفاً ناشی از قرار گرفتن ذرات ریز و درشت مواد اولیه در کنار هم در اثر اعمال فشار پرس می‌باشد. شکل (۷-ب) نیز تصویر پیش فرم خام را بعد از

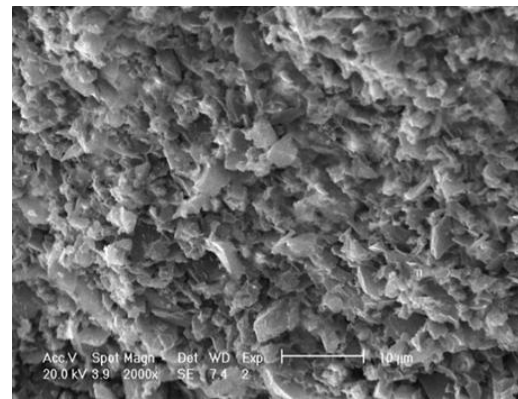
عملیات پیرولیز نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با حذف پلیمرها از ساختار، بدنه متخلخل ایجاد شده است و به نظر می‌رسد که حفرات و تخلخل‌های ایجاد شده نیز از نوع تخلخل‌های باز بوده است. در شکل ۸، تصویر ریزساختاری از سطح پولیش شده کامپوزیت RB-2 به همراه آنالیز EDS ناخالصی تنگستن، نشان داده شده است. از آنالیز EDS به منظور بررسی نیمه کمی عناصر و شناسایی فازها در ساختار استفاده شده است. با توجه به آنالیز گرفته شده در شکل‌های ۹ و ۱۰، دانه‌های B_4C با رنگ مشکی و فاز کاربرد سیلیسیم ثانویه (β -SiC) اصطلاحاً به صورت هاله‌ای ابری خاکستری^۷ تیره‌رنگ در زمینه سیلیسیمی با رنگ خاکستری روشن، تشکیل و پراکنده شده است. تشکیل فاز β -SiC به صورت هاله ابری توسط ژانگ و همکارانش نیز گرفته شده است [۲۲]. همان‌طور که در تصویر ۸ مشاهده می‌شود، اطراف دانه‌های کاربرد بور را فازی جداگانه به صورت هاله فراگرفته است که با توجه به آنالیز EDS گرفته شده، شامل سه عنصر بور، کربن و سیلیسیم می‌باشد که طبق تحقیقات پژوهشگران، هاله احاطه شده اطراف دانه‌های B_4C همان فاز کاربرد سه‌تایی یا کاربرد بور ثانویه می‌باشد [۲۳-۲۴]. همان‌طور که در شکل ۹ مشخص است، آنالیز خطی گرفته شده از منطقه کاربرد سیلیسیم ثانویه شروع شده و پس از عبور از منطقه سیلیسیم باقی‌مانده وارد منطقه کاربرد سه‌تایی و کاربرد بور می‌شود.



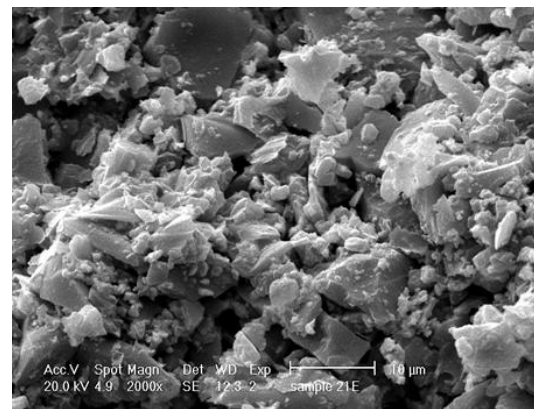
شکل (۹): تصویر ریزساختار علامت گذاری شده جهت آنالیز خطی از سرامیک شماره RB-2



شکل (۱۰): نمودارها و پیک‌های مربوط به عناصر تشخیص داده شده در آنالیز خطی از سرامیک شماره RB-2

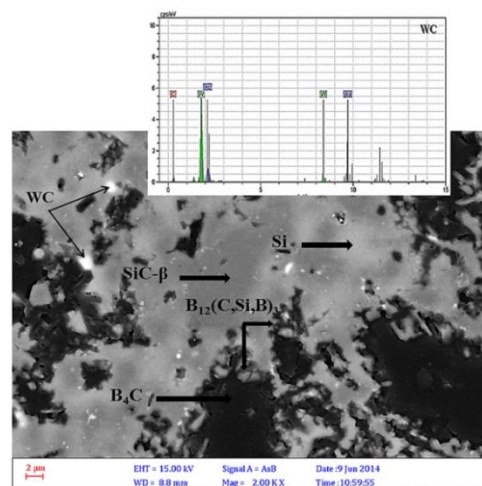


(a)



(b)

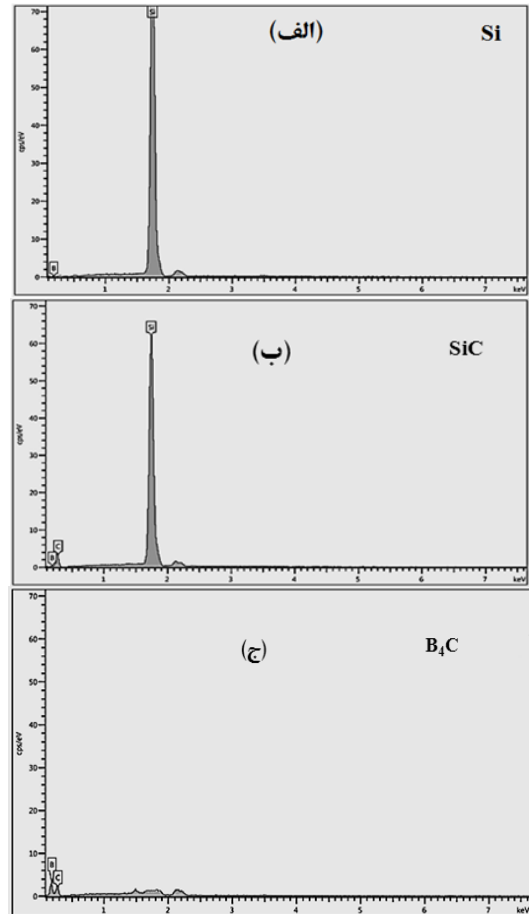
شکل (۷): تصویر تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی از پیش فرم کارید بور (a) قبل از پیرولیز و (b) بعد از پیرولیز



شکل (۸): تصویر SEM گرفته شده از ریزساختار سرامیک RB-2 با بزرگنمایی ۲۰۰۰X

نرم افزار آنالیز تصویری کلمکس تهیه شده است که مقادیر این فازها پس از رخنه دهی در جدول ۲ آورده شده است. مطابق با تصاویر شکل ۱۱، دانه های B_4C با رنگ آبی، ترکیب فازهای $\beta-SiC$ با رنگ قرمز، Si باقی مانده با رنگ سبز و ناخالصی WC نیز با رنگ بنفش مشخص شده است. همان طور که در جدول ۲ آورده شده است، مقادیر کمی ناخالصی کاربرد تنگستن (WC) به همراه فازهای اصلی شناسایی شده است که در تصاویر میکروسکوپ الکترونی نیز مشخص هستند. همان طور که قبلاً گفته شد، این ناخالصی ناشی از گلوله مورد استفاده از جنس WC می باشد که عدم حضور آن ها در ترکیب نمونه ها اجتناب ناپذیر است. شکل ۱۲، تأثیر افزودنی کربن اکتیو را بر روی مقادیر فازهای سیلیسیم باقی مانده و فاز $\beta-SiC$ تشکیل شده نشان می دهد. محور سمت راست و چپ این نمودار به ترتیب مقادیر فاز SiC تشکیل شده و سیلیسیم باقی مانده را نشان می دهد و بر روی محور افقی نیز شماره نمونه ها مشخص شده است. همان طور که در شکل ۱۲ مشاهده می شود، نمونه RB-1 دارای بیشترین مقدار سیلیسیم باقی مانده یعنی ۳۵٪ است. این بدان معنی است که در این نمونه، مقدار واکنش صورت گرفته بین کربن و سیلیسیم در پایین ترین مقدار خود قرار دارد که این نکته با مقدار فاز $\beta-SiC$ تشکیل شده که کمتر از بقیه نمونه هاست، مطابقت دارد. در واقع با توجه به اینکه در این نمونه، پودر کربن اکتیو به ترکیب اولیه اضافه نشده بود، افزایش سیلیسیم واکنش نکرده و تشکیل کمتر فاز $\beta-SiC$ انتظار می رفت. با توجه به شکل ۱۲ و تصاویر آنالیز تصویری شکل ۱۱، با افزایش مقدار افزودنی کربن اکتیو، مقدار سیلیسیم باقی مانده از ۳۵٪ به ۱۸٪ کاهش و فاز کاربرد سیلیسیم تشکیل شده از ۱۰٪ به ۲۱٪ افزایش یافته است. همان طور که در مورد نمونه RB-1 در بالا گفته شد، سرامیک RB-3 نیز به علت حداکثر واکنش های صورت گرفته بین کربن و سیلیسیم، دارای کمترین مقدار سیلیسیم باقی مانده و بیشترین مقدار $\beta-SiC$ می باشد.

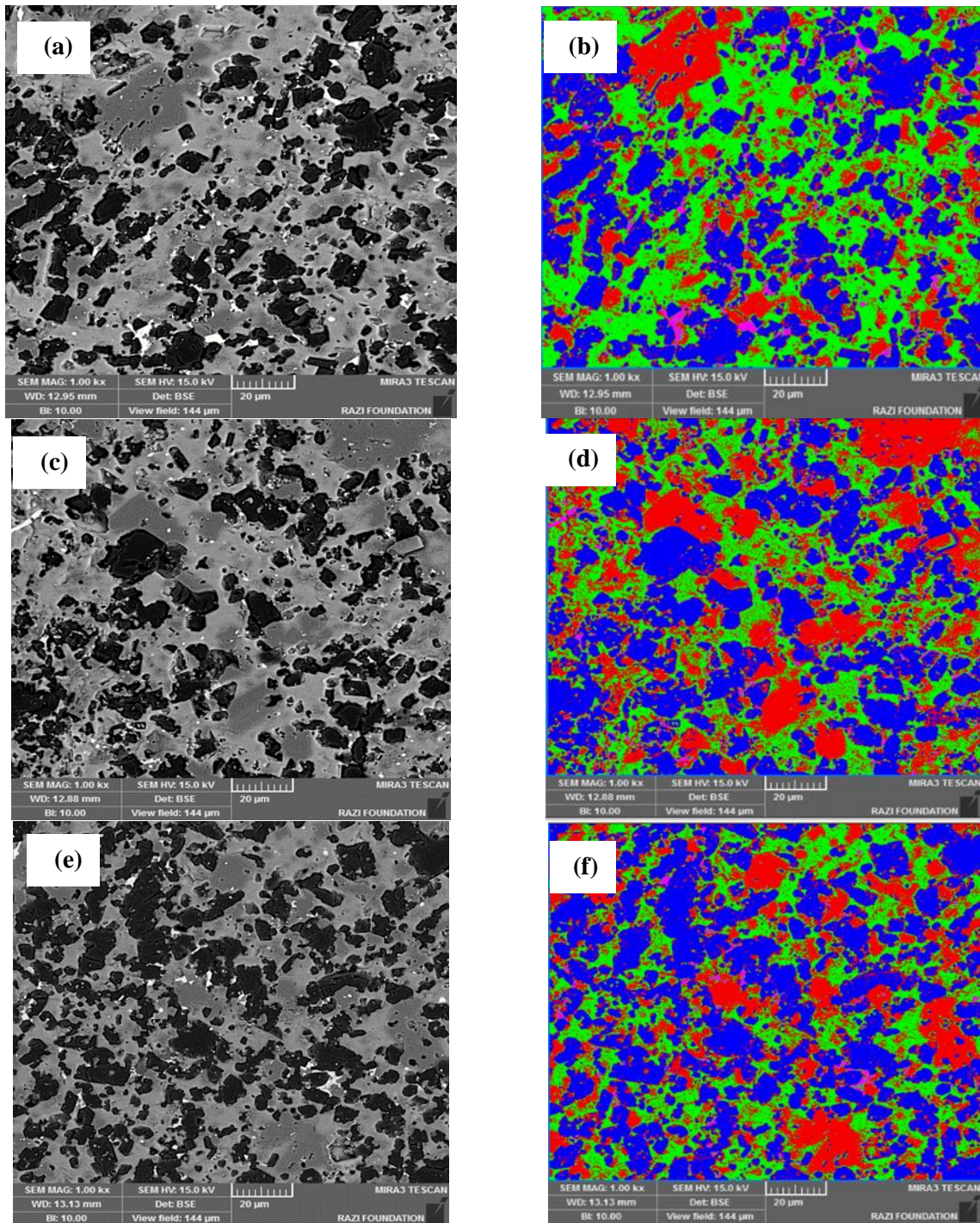
لازم به ذکر است که علاوه بر آنالیز خطی (Line Scan) گرفته شده، اشکال (۱۱-الف) تا (۱۱-ج) نیز آنالیز خطی یا EDAX نقطه ای فازهای گرفته شده با میکروسکوپ الکترونی SEM را نشان می دهد. آنالیز نقطه ای فاز ناخالصی تنگستی کاربرد تنگستن (WC) نیز در شکل (۸) آورده شده است.



شکل (۱۱): تصاویر آنالیز نقطه ای گرفته شده از فازهای سرامیک RB-2

۳-۲-۱- درصد فازهای ترکیب سرامیک RBBC

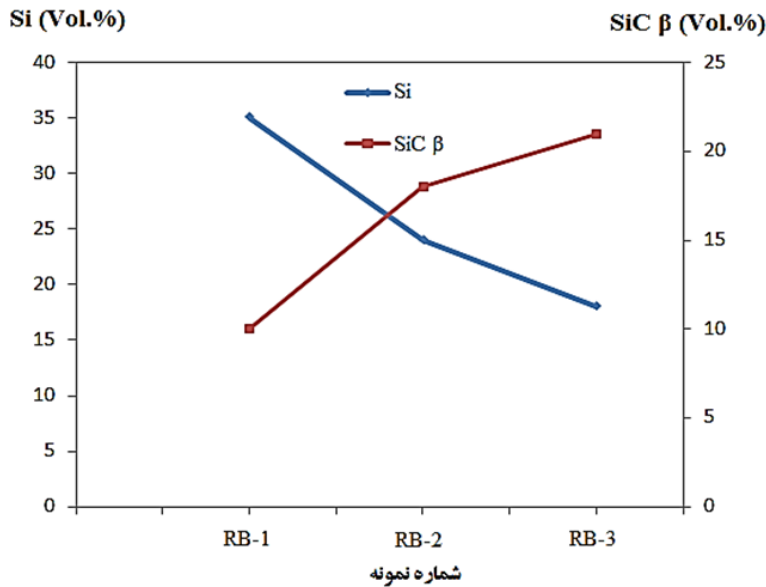
در ادامه، تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی به همراه آنالیز تصویری نمونه های RB-1، RB-2، RB-3 و RB-3 که در آن ها مقادیر کربن اکتیو و اندازه ذرات کاربرد بور متفاوت است، در شکل ۱۱ با بزرگنمایی $1000\times$ به نمایش درآمده است. اشکال (a و b)، (c و d) و (e و f) به ترتیب تصاویر مربوط به نمونه های RB-1، RB-2 و RB-3 را نشان می دهند. به منظور بررسی مقادیر فازهای موجود در سرامیک پس از فرآیند فلز خورانی، تصاویر شبیه سازی نمونه ها توسط



شکل (۱۱): تصاویر مربوط به سرامیک‌های RBBC (a و c و e) تصاویر تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM) از سطح پولیش شده نمونه‌های RB-1، RB-2 و RB-3 با بزرگنمایی $1000\times$ (b، d و f) تصاویر شبیه‌سازی شده توسط نرم‌افزار کلمکس (B_4C : رنگ آبی، $SiC-\beta$: رنگ قرمز، Si: رنگ سبز و ناخالصی WC با رنگ بنفش مشخص شده‌اند)

جدول (۲): درصد فازهای موجود در سرامیک‌های RBBC تولید شده با درصد‌های مختلف افزودنی کربن اکتیو.

نمونه	درصد ترکیبات سرامیک‌های RBBC (%vol)			
	Si	β -SiC	$B_{12}(B,C,Si)_3+B_4C$	WC
RB-1	۳۵	۱۰	۵۳/۳	۱/۷
RB-2	۲۴	۱۸	۵۵	۳
RB-3	۱۸	۲۱	۵۹	۲



شکل (۱۲): نمودار مربوط تأثیر پارامتر افزودنی کربن اکتیو بر روی مقدار سیلیسیم باقی مانده و کاربرد سیلیسیم تشکیل شده پس از فرآیند فلزخورانی

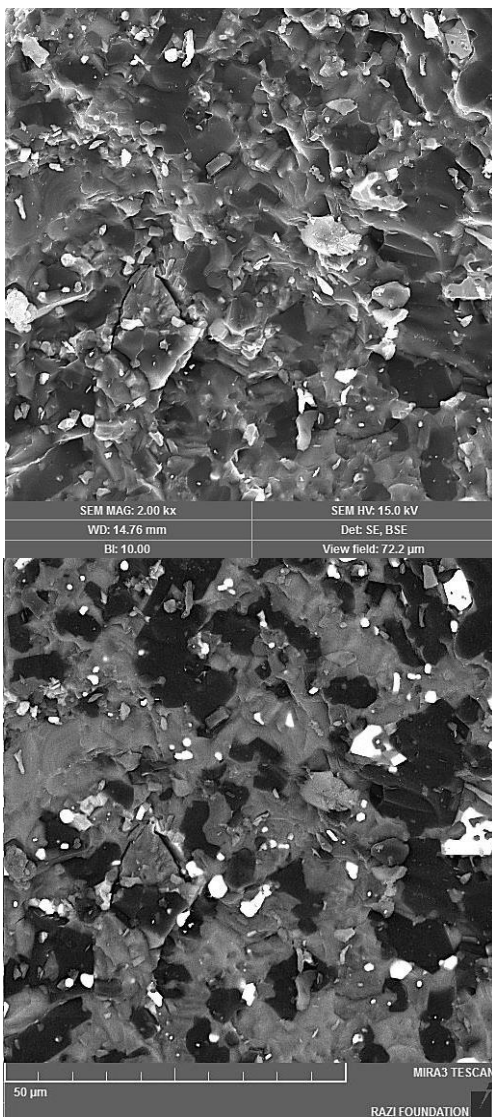
بیشتر، حفرات پر شده و برخی از آن‌ها نیز با سیلیسیم باقی مانده پر می‌شوند.

۳-۲-۲- بررسی ریزساختار سطح شکست سرامیک RBBC

میکرو گراف‌های میکروسکوپ الکترونی روبشی برای سطح مقطع شکست در سرامیک‌های RBBC با درصد‌های مختلف افزودنی کربن اکتیو، در شکل‌های ۱۴ تا ۱۷ نشان داده شده است. شکست در نمونه‌های کاربرد بور تک فاز، از نوع درون دانه‌ای^۸ می‌باشد به طوری که شکست نمونه با گسیختن و کنده شدن دانه‌ها رخ می‌دهد [۲۵-۲۶]؛ اما در سرامیک‌های پیوندی- واکنشی، شکست به صورت مخلوطی از مرزدانه‌ای^۹ و درون دانه‌ای است. این تغییر در مکانیسم شکست، به تشکیل فاز نرم تر β -SiC نسبت به B_4C و حضور فاز بسیار نرم سیلیسیم در زمینه نسبت داده می‌شود. همان‌طور که در شکل ۱۴ مشخص شده است، به علت حضور دو فاز

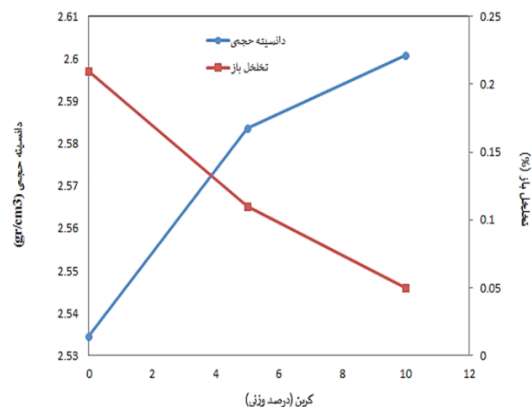
شکل ۱۳، تأثیر افزودنی کربن اکتیو را بر روی مقادیر دانسیته حجمی و تخلخل‌های باز سرامیک RBBC را نشان می‌دهد. همان‌طور که از این مشخص است، با افزایش درصد وزنی کربن اکتیو، مقدار دانسیته حجمی به‌طور پیوسته افزایش می‌یابد. بالاترین مقدار دانسیته برای نمونه با ۱۰ درصد وزنی کربن اکتیو، $2/5345 \text{ g.cm}^{-3}$ و کمترین مقدار دانسیته برای نمونه بدون افزودنی کربن اکتیو، $2/6008 \text{ g.cm}^{-3}$ به دست آمده است. درصد تخلخل‌های باز نیز با افزایش درصد افزودنی کربن، کاهش می‌یابد. در واقع با افزایش مقدار افزودنی کربن، طبق معادله (۲)، واکنش بیشتری بین کربن و سیلیسیم انجام شده و فاز کاربرد سیلیسیم بیشتری تشکیل می‌شود. از آنجایی که دانسیته کاربرد سیلیسیم از سیلیسیم باقی مانده بیشتر است، بنابراین دانسیته نهایی نیز با افزایش کربن، افزایش می‌یابد. لذا با انجام واکنش‌های

استحکام خمشی به صورت پیوسته افزایش یافته است. همان طور که در بخش مربوط به تعیین درصد فازها (بخش ۳-۲-۱) گفته شد، در اینجا نیز افزایش استحکام را می توان ناشی از واکنش های بین کربن با سیلیسیم و تشکیل فاز β -SiC در نظر گرفت که با کمتر شدن سیلیسیم باقی مانده در ترکیب سرامیک، استحکام خمشی افزایش پیدا کرده است.

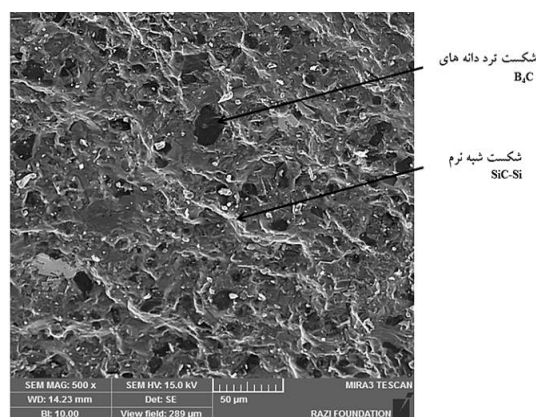


شکل (۱۵): تصویر تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM) از سطح شکست کامپوزیت RB-1 با بزرگنمایی ۲ Kx تصویر بالا در حالت SE و پایین در حالت BSE گرفته شده است.

SiC و سیلیسیم در زمینه، در این نواحی شکست شبه نرم^{۱۰} وجود دارد که رفتار مشابهی توسط محققین برای نمونه های RBBC گزارش شده است [۷].



شکل (۱۳): نمودار مربوط به تأثیر افزودنی کربن اکتیو بر روی مقادیر دانشیه حجمی و تخلخل های باز سرامیک RBBC



شکل (۱۴): تصویر تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM) از سطح شکست کامپوزیت RB-2 با بزرگنمایی ۵۰۰ x

شکل ۱۵، تصویر میکروگراف در حالت های SE و BSE از سطح مقطع شکست سرامیک فلز خورانی شده در دمای ۲۰۰°C بدون افزودنی کربن اکتیو و شکل ۱۶ نیز سطح مقطع شکست سرامیک فلز خورانی شده با ۱۰٪ وزنی کربن را نشان می دهد. همان طور که از شکل ها استنباط می شود، با افزایش کربن اکتیو، درصد مناطق شکست شبه نرم در نمونه ها بیشتر شده است. شکل ۱۷ نیز نتایج مربوط به مقادیر استحکام خمشی نمونه ها را نشان می دهد. همان طور که در این نمودار مشاهده می شود، با افزودن کربن اکتیو، مقدار

۴- نتیجه گیری

۱- آنالیز فازی با استفاده از پراش اشعه X، حضور فازهای B_4C ، β -SiC، $B_{12}(C, Si, B)_3$ ، WC و Si باقی مانده در ترکیبها را نشان می دهد.

۲- آنالیز ریزساختار با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM)، تشکیل فاز، β -SiC به شکل ابر مانند در زمینه سیلیسیمی و همچنین تشکیل کاربرد بور انتقالی $B_{12}(C, Si, B)_3$ را اطراف دانه های B_4C نشان می دهد.

۳- با افزایش مقدار افزودنی کربن اکتیو، مقدار سیلیسیم باقی مانده از ۳۵٪ به ۱۸٪ کاهش و فاز β -SiC از ۱۰٪ به ۲۱٪ افزایش یافته است.

۴- شکست در نمونه های B_4C تک فاز، از نوع درون دانه ای می باشد، اما در سرامیک های RBBC حاوی افزودنی کربن اکتیو، مکانیسم شکست به صورت ترکیبی از مرزدانه ای و درون دانه ای است.

۵- با افزایش کربن اکتیو، به علت تشکیل بیشتر کاربرد سیلیسیم، درصد مناطق شکست شبه نرم در نمونه ها بیشتر شده است.

۶- با افزایش مقدار افزودنی کربن اکتیو، مقادیر استحکام خمشی روند افزایشی داشته است.

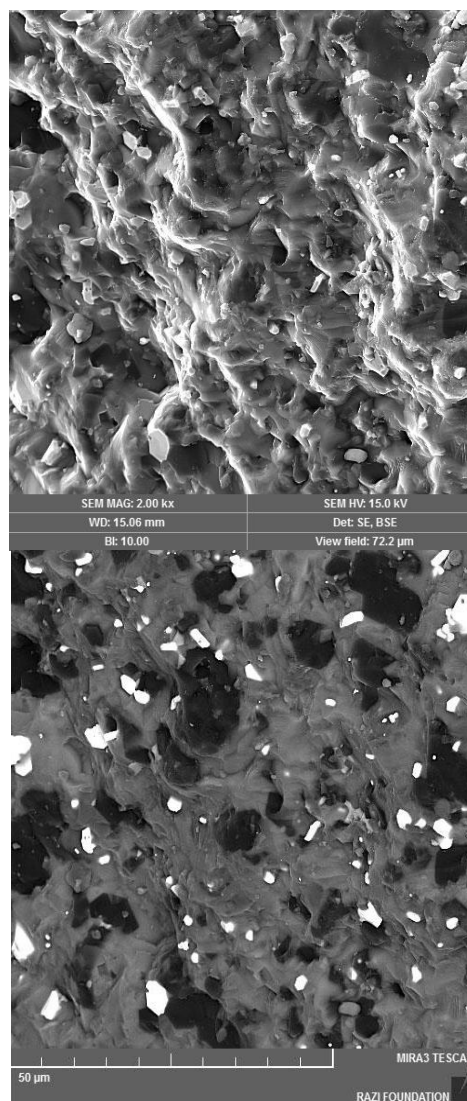
۷- با افزایش مقدار افزودنی کربن اکتیو، مقدار دانسیته حجمی سرامیک RBBC افزایش یافته و از سوی دیگر مقدار درصد تخلخل های باز آنها کاهش یافته است.

۵- مراجع

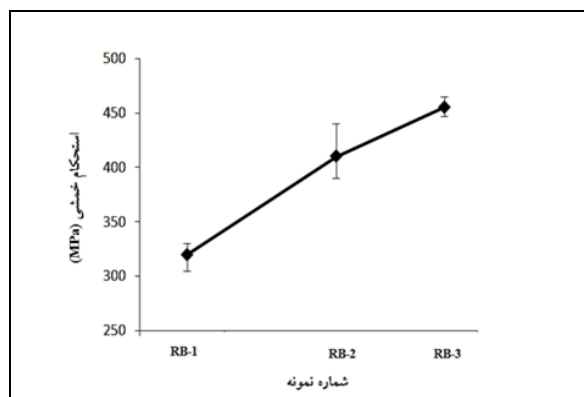
[1] F. Thevenot, "A review on boron carbide. Key Engineering Materials", Vol. 56, pp. 59-88. 1991.

[۲] م. خادیمان، م. سعیدی حیدری، ع. علیزاده و ح. بهاروندی، " بررسی تأثیر دما و زمان بارریزی بر خواص و ریزساختار نانو کامپوزیت آلومینیوم- کاربرد بور به روش ریخته گری گردابی". فصلنامه فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، ۱۳۹۴.

[3] L. Levin, N. Frage & M. Dariel, "The effect of Ti and TiO₂ additions on the pressureless sintering of B₄C". Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 30, No. 12, pp. 3201-3210. 1999.



شکل (۱۶): تصویر تهیه شده توسط میکروسکوپ الکترونی گسیل میدانی (FESEM) از سطح شکست کامپوزیت RB-3 با بزرگنمایی ۲ Kx. تصویر بالا در حالت SE و پایین در حالت BSE گرفته شده است.



شکل (۱۷): نمودار مربوط تأثیر پارامتر افزودنی کربن اکتیو بر روی مقادیر استحکام خمشی.

- [15] A. Mortensen, "Interfacial phenomena in the solidification processing of metal matrix composites". *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 135, pp. 1-11. 1991.
- [16] S. Ren & et al, "Effect of calcination process on the properties and microstructure of SiC preform and corresponding SiCp/Al composites synthesis by pressureless infiltration". *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 444, No. 1, pp. 112-119. 2007.
- [17] S. Aroati & et al, "Preparation of reaction bonded silicon carbide (RBSC) using boron carbide as an alternative source of carbon". *Journal of the European Ceramic Society*. Vol. 31, No. 5, pp. 841-845. 2011.
- [18] س. ف. رهنمایی، ا. ع. نوربخش، ف. کاظمی و م. جعفری، "تأثیر افزودن آلومینیوم بر ریزساختار و بهبود خواص مکانیکی دیرگدازهای آندالوزیت-کربن-سیلیکون کاربرد"، فصلنامه فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، ۱۳۹۲.
- [19] Z. F. Chen, Y. Su, & Y. B. Cheng, "Formation and Sintering Mechanisms of Reaction Bonded Silicon Carbide-[19] Boron Carbide Composites". *Key Engineering Materials*, Vol. 352, pp. 207-212. 2007.
- [20] R. Olesinski & G. Abbaschian, "The C-Si (Carbon-Silicon) system". *Journal of Phase Equilibria*, Vol. 5, No. 5, pp. 486-489. 1984.
- [21] K. A. Trick & T. E. Saliba, "Mechanisms of the pyrolysis of phenolic resin in a carbon/phenolic composite". *Carbon*, Vol. 33, No. 11, pp. 1509-1515. 1995.
- [22] C. Zhang & et al. "The Role of Infiltration Temperature in the Reaction Bonding of Boron Carbide by Silicon Infiltration". *Journal of the American Ceramic Society*, 2014.
- [23] S. Hayun & et al, "Rim region growth and its composition in reaction bonded boron carbide composites with core-rim structure". In *Journal of Physics: Conference Series*. IOP Publishing. 2009.
- [24] D. Mallick & et al, "Development of multi-phase B-Si-C ceramic composite by reaction sintering". *Ceramics International*, Vol. 35, No. 4, pp. 1667-1669. 2009.
- [4] F. Thévenot, "Boron carbide—a comprehensive review". *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 6, No. 4, pp. 205-225. 1990.
- [5] S. Singhal & B. Singh, "Sintering of boron carbide under high pressures and temperatures". *Indian Journal of Engineering And Materials Sciences*, Vol. 13, No. 2, pp. 129. 2006.
- [6] I. G. Talmy & J. A. Zaykoski, "Boron carbide/silicon carbide ceramics". *Google Patents*. 2000.
- [7] H. Y. Jin & et al. "A Study on Reaction Bonded Ceramics Fabricated by Silicon Infiltration to B4C Preforms". In *Materials Science Forum*. Trans Tech Publ. 2012.
- [8] F. H. Gern & R. Kochendörfer, "Liquid silicon infiltration: description of infiltration dynamics and silicon carbide formation". *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 28, No. 4, pp. 355-364. 1997.
- [9] J. Wannasin & M. C. Flemings, "Metal Matrix Composites: Infiltration". *Wiley Encyclopedia of Composites*.
- [10] S. Hayun & et al, "Static and dynamic mechanical properties of infiltrated B4C-Si composites". *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 487, No. 1, pp. 405-409. 2008.
- [11] P. Chhillar & et al, "The Effect of Si Content on the Properties of B4C-SiC-Si Composites. *Advances in Ceramic Armor III: Ceramic and Engineering Science Proceedings*", Vol. 28, No. 5, pp. 161-167. 2007.
- [12] S. Hayun & et al, "The effect of aluminum on the microstructure and phase composition of boron carbide infiltrated with silicon". *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 118, No. 2, pp. 490-495. 2009.
- [13] A. Grytsiv & P. Rogl, "Aluminium-Boron-Carbon, in *Refractory metal systems*". Springer. pp. 10-38. 2009.
- [14] R. Arsenault & C. Pande, "Interfaces in metal matrix composites. *Scripta Metallurgica*", Vol. 18 No. 10, pp. 1131-1134. 1984.

۶- پی نوشت

- [1] Boron Carbide (B₄C)
- [2] Reaction Bonded (RB)
- [3] Hayun et al
- [4] Chhilar et al
- [5] Clemex
- [6] Particle Size Analyzer
- [7] Cloud-like SiC
- [8] Transgranular
- [9] Intergranular
- [10] Semi-Ductile Fracture

[25] R. W. Hertzberg, R. P. Vinci & J. L. "Hertzberg, Deformation and fracture mechanics of engineering materials". Vol. 89. Wiley New York. 1996.

[26] W. D. Callister & D. G. Rethwisch, "Materials science and engineering": An introduction. Vol. 7. Wiley New York. 2007.

Effect of Activated Carbon Additive on Microstructure and Phase Composition of Reaction Bonded Boron Carbide Ceramics

Ahmad bayat^{1,*}, Omid Mirzaee², Hamidreza Baharvandi³

1. M.Sc. Faculty of Materials Engineering and Metallurgy, Semnan University, Semnan, Iran

2 Ph.D. Faculty of Materials Engineering and Metallurgy, Semnan University, Semnan, Iran

3 Ph.D. Composite Center, MUT, Tehran, Iran

*Corresponding author: ahmad.bayat@students.semnan.ac.ir

Abstract

Boron carbide is highly regarded because of many properties such as high hardness, high Young's modulus, low density and etc. However, application of B₄C is rather limited due to difficulties in densification and low fracture toughness. In this research, uniaxial press at constant pressure of 140 MPa was applied to fabrication of boron carbide porous preforms. B₄C powder with size of 43.27 μm, activated carbon with the amount of 5,10,15 Wt.% and phenolic resin powder as a binder and porosity-causing agent with the amount of 9 Wt.%, were used as raw materials. Infiltration operation with molten silicon had performed in vacuum furnace in temperature 1600 °C. β-SiC phase produced from silicon and carbon that caused the strength properties of specimens during infiltration process. Residual silicon was decreased from 35%.vol to 18 vol.% with increasing activated carbon contents, on the contrary, secondary silicon carbide had increasing continuously from 10%.vol to 2 vol.%. Decreasing in residual silicon and increasing in β-SiC phase determined by Image analysis software.

Keywords: Boron Carbide Porous Preform, Activated Carbon Additive, Infiltration, RBBC.

Journal homepage: ma.iaumajlesi.ac.ir

Please cite this article using:

Ahmad Bayat, Omid Mirzaee, Hamidreza Baharvandi, Effect of Activated Carbon Additive on Microstructure and Phase Composition of Reaction Bonded Boron Carbide Ceramics, New Process in Material Engineering, 2020, 14(2), 13-26.