

تولید و ارزیابی خواص نانوکامپوزیت زمینه سرامیکی B₄C/BN توسط فرآیند پرس گرم

صاحبعلی منافی* و میثم خواجه‌لو

گروه مهندسی مواد، واحد شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، شاهرود، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۶/۱۰/۲۰، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۶/۱۲/۱۹، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۶/۱۲/۲۲

چکیده

در این پژوهش، نانوکامپوزیت B₄C-BN با درصد‌های وزنی ۰، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ از h-BN مخلوط شد و سپس توسط فرآیند پرس گرم در دماهای ۱۶۵۰، ۱۷۵۰ و ۱۸۵۰ °C تحت فشار ۳۰ MPa تولید شد. تاثیر نانوذرات h-BN از طریق بررسی ریزساختاری توسط دستگاه پراش اشعه ایکس (XRD)، میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و تست دانسیته مورد بررسی قرار گرفت. بررسی آنالیز XRD و SEM نمونه‌ها بعد از فرآیند پرس گرم نشان داد که بهترین دما برای فرآیند پرس گرم دمای ۱۸۵۰ °C می‌باشد و با توجه به نتایج بدست آمده با افزایش میزان h-BN از ۰ تا ۴۰٪ وزنی رفتار دانسیته نسبی نانوکامپوزیت B₄C-BN از ۹۹ به ۹۷٪ وزنی کاهش یافت.

واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت زمینه سرامیکی، B₄C-BN، h-BN، ریزساختار، پرس گرم.

۱- مقدمه

بر کاربردترین ساختار مواد است [۴-۱]. همانطور که می‌دانیم جامدهای با پیوند کووالانسی میان B، C و N سخت‌ترین مواد را تشکیل می‌دهند. B₄C سومین ماده سخت بعد از الماس و نیتريد بور مکعبی است و در دماهای بالا سخت‌ترین ماده می‌باشد. سختی آن در مقایسه موهس ۹ است. بنابراین در زمینه‌های مختلف مهندسی نظیر ساینده‌ها، نازل‌ها، هسته‌ای و اسلحه‌های نظامی به‌طور گسترده به کار گرفته می‌شود. با این حال این ماده دو عیب عمده دارد:

۱- سینترپذیری پایین: دمای سینتر بالا (بیش از ۲۱۶۰ °C)

امروزه با توجه به گسترش و پیشرفت روز افزون علوم فضایی، هسته‌ای و نظامی، استفاده از مواد سرامیکی پیشرفته بسیار حائز اهمیت است. در میان مواد سرامیکی پیشرفته، سرامیک‌های B₄C به واسطه برخی از ویژگی‌های جالب آن شامل استحکام و تافنس بالا، نقطه ذوب بالا (حدود ۲۴۵۰ °C، دانسیته پایین (۲/۵۲ g/cm³)، سختی و یکرز بسیار بالا (>۳۰ GPa) و مقاومت به خوردگی بالا یکی از

* عهده‌دار مکاتبات: صاحبعلی منافی

نشانی: شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی واحد شاهرود، گروه مهندسی مواد

تلفن: ۰۲۳-۳۲۳۹۴۲۸۳، دورنگار: ۰۲۳-۳۲۳۹۴۲۸۳، پست الکترونیکی: a_manafi@iau-shahrood.ac.ir

و وجود پیوند کووالانت درون شبکه کریستالی آن از اشکالات تولید و کاربرد B_4C می‌باشد.

۲- چقرمگی شکست پایین ($2-3 \text{ MPa.m}^{1/2}$)
عمده مشکلات در زمینه زینترینگ سرامیک‌های B_4C پایداری شیمیایی بالای آنها بوده، که قابلیت سینتر شدن و تراکم‌پذیری را محدود می‌کند. اما همانند سایر مواد سرامیکی قابلیت تراشکاری سرامیک‌های B_4C به شدت پایین است [۵،۶]، بنابراین توانایی بهبود بخشیدن به قابلیت ماشینکاری سرامیک‌های B_4C بسیار حائز اهمیت است. سرامیک B_4C ، به عنوان یک ساختار آینده‌دار (کاربردی در آینده) در رشته‌های مختلف مهندسی مطرح است. از طرف دیگر با توجه به ساختار هگزاگونال نیتريد بور ($h\text{-BN}$)، این ماده دارای استحکام و تافنس پایین، قابلیت ماشینکاری عالی و مقاومت به شوک حرارتی بالایی است [۷،۸]، کامپوزیت ساخته شده از $B_4C\text{-BN}$ بهبود قابلیت ماشینکاری را نسبت به سرامیک B_4C نشان داد [۹،۱۰].

تهیه کامپوزیت از این دو ترکیب به روش معمول متالورژی پودر با توجه به بالا بودن نقطه ذوب این ترکیبات (نقطه ذوب B_4C برابر 2450°C و نقطه ذوب BN برابر 2700°C) و شامل پیوندهای کوالان بسیار مستحکم هستند [۱۱-۱۴]، مستلزم اعمال دماهای بسیار بالا به همراه اعمال فشار بر نمونه‌ها حین سینترینگ (پرس گرم) و زمان زیادی است که علاوه بر اتلاف انرژی و زمان زیاد، در نهایت قطعات کامپوزیتی با ریزساختار نامناسب در نتیجه رشد افراطی دانه‌ها بدست می‌دهد [۱۵-۱۸]. در این پژوهش تجربی نانو کامپوزیت به روش پرس گرم تولید شده و ریزساختار آنها با یکدیگر مقایسه گردید. مورفولوژی و ساختار کریستالی ذرات نانو کامپوزیت نهایی توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مورد ارزیابی قرار گرفت.

۲- فعالیت‌های تجربی

۲-۱- مواد اولیه

در این پژوهش، برای ساخت نمونه‌های حقیقی نانو کامپوزیت

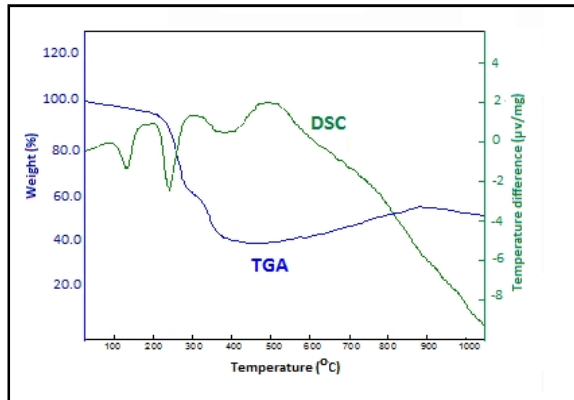
۲-۲- فرآیند ساخت نمونه

ابتدا پودرهای B_4C ، $CO(NH_2)_2$ و H_3BO_3 توسط آسیاب‌های مکانیکی با گلوله‌هایی از جنس سیلیکون کارباید برای ۱۲ ساعت مخلوط شدند و سپس مخلوط پودرها در دمای 550°C به مدت ۶ ساعت در خشک کن به‌طور آهسته خشک شدند و با اعمال حرارت در دمای $850-650^\circ\text{C}$ برای مدت ۱ ساعت و در اتمسفر گاز N_2 نیز واکنش ادامه یافت. بنابراین پودرهای کامپوزیتی $B_4C\text{-BN}$ از فرآیند بالا بدست آمد. مخلوط پودرهای کامپوزیتی $B_4C\text{-BN}$ با ۱۰ درصد وزنی مخلوطی از پودرهای Al_2O_3 و Y_2O_3 به عنوان کمک زینتر مخلوط شدند و در ادامه مخلوط پودرهای تهیه شده با اتانول برای مدت ۱۲ ساعت به‌طور مکانیکی آسیاب شدند و سپس به‌طور آهسته خشک شدند. نانو کامپوزیت $B_4C\text{-BN}$ توسط روش پرس گرم (HP) در دمای $1850-1650^\circ\text{C}$ به مدت ۱ h و فشار 30 MPa در اتمسفر گاز N_2 ساخته شد. پودرهای نانو کامپوزیتی $B_4C\text{-BN}$ تهیه شده به‌طور نسبی با درصدهای وزنی ۰، ۱۰، ۲۰، ۳۰ و ۴۰ از $h\text{-BN}$ مخلوط شدند و تست دانسیته گرفته شد.

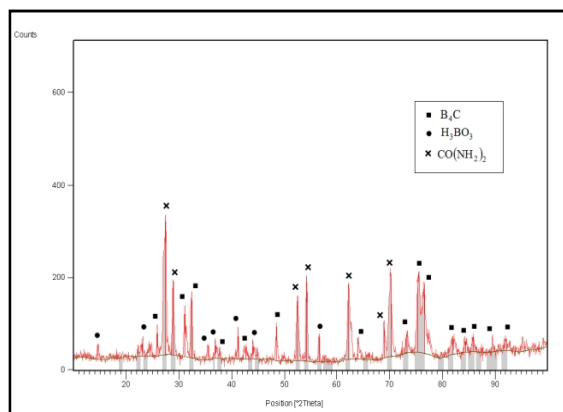
۲-۳- روش انجام آزمون آنالیز فازی (XRD)

در این پژوهش به منظور شناسایی ساختار نانوذرات و تعیین فاز و آنالیز فازی از پراش اشعه ایکس استفاده گردید. فازهای بلورین نانو کامپوزیتی و نمونه‌های زینتر شده توسط فرآیند پرس گرم با آنالیز پراش اشعه ایکس (XRD) شناسایی شدند. دستگاه XRD ساخت شرکت Philips مدل PW1800 بوده و اشعه ایکس تولید شده توسط لامپ $Cu\text{-K}\alpha$ با طول موج $1/54$ آنگستروم و با استفاده از نرم‌افزار Xpert Highscore Plus، فازهای تشکیل شده در نمونه‌ها

شناسایی شدند.



شکل ۱: منحنی های آنالیز حرارت DSC/TGA از مخلوط پودرهای اولیه در دمای واکنش از ۰ تا ۱۰۰۰ °C.



شکل ۲: نتایج XRD نمونه مخلوط پودرهای اولیه.

پس از واکنش شیمیایی مخلوط پودرها برای مدت زمان ۱ h و در دمای ۵۵۰ °C در دستگاه خشک کن قرار داده شد و سپس تحت عملیات حرارتی در دمای ۸۵۰ °C برای مدت ۶ h در اتمسفر N₂ قرار گرفت. الگوهای XRD از پودرهای کامپوزیتی تولیدی در شکل ۳ نشان داده شده است.

همانطور که در شکل ۳ مشاهده می شود، پیک های پراش فاز B₄C تغییری نکرده است و این نتیجه نشان دهنده این مطلب است که BN های تولید شده توسط واکنش شیمیایی بین H₃BO₃، CO(NH₂)₂ با BN های آمورف ترکیب شده است و BN های در فاز آمورف به واسطه واکنش شیمیایی و فرآیند عملیات حرارتی آماده شده است. بنابراین پودرهای کامپوزیتی B₄C-BN تولیدی اساساً ترکیبی از پودرهای B₄C و پودرهای BN در فاز آمورف است.

نتایج آنالیز XRD پودر نانوکامپوزیت B₄C-BN در شرایط

۲-۴- آماده سازی نمونه برای انجام آزمون (SEM)

ابتدا نمونه های مناسبی بعد از عملیات حرارتی انتخاب شدند و سپس توسط میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) ساخت شرکت Oxford مدل Stereo ScanS360 به منظور بررسی مورفولوژی مورد استفاده قرار گرفتند. تصاویر ریزساختاری حاصل توسط میکروسکوپ الکترون روبشی توسط الکترون های ثانویه تهیه شده است.

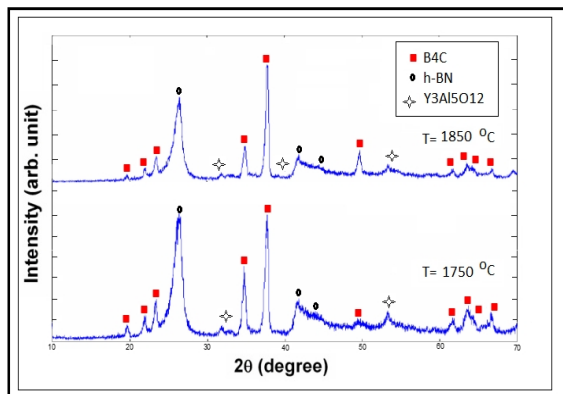
۳- نتایج و بحث

۳-۱- بحث و بررسی آنالیز حرارتی DSC/TG

برای بررسی بیشتر واکنش ها و اتفاقات رخ داده شده مورد بررسی، از آنالیز AGT-CSD در اتمسفر نیتروژن استفاده شد. شکل ۱ نشان داد که منحنی های AGT-CSD از مخلوط پودرهای اولیه H₃BO₃ و CO(NH₂)₂ در دمای واکنش از دمای محیط تا ۱۰۰۰ °C و تبدیل آن به BN آمورف و B₄C حکایت دارد. از منحنی TGA می توان فهمید که وزن مخلوط پودرهای اولیه به طور قابل ملاحظه ای در طول دمای واکنش از (۱۰۰ تا ۴۰۰ °C) کاهش می یابد. از این موضوع می توان نتیجه گرفت که مخلوط پودرهای اولیه واکنش داده و در دمای ۱۰۰ °C، H₃BO₃ به B₂O₃ و H₂O و در دمای بین ۱۰۰ تا ۳۰۰ °C، CO(NH₂)₂ به NH₃ و محصولات دیگری تجزیه شده اند. B₂O₃ و NH₃ با یکدیگر واکنش داده و BN در فاز آمورف تشکیل شده است. سه پیک جذب در منحنی DSC به ترتیب در دماهای ۱۳۲، ۲۰۲ و ۳۱۴ °C وجود دارد که این خود بر انجام واکنش های شیمیایی در این سه دما دلالت می کند.

۳-۲- بحث و بررسی نتایج الگوی پراش اشعه ایکس (XRD)

نتایج بدست آمده از پراش اشعه ایکس (شکل ۲)، نشان دهنده مخلوط پودرهای اولیه B₄C، H₃BO₃ و CO(NH₂)₂ می باشد.



شکل ۲: الگوهای XRD از نمونه‌های بالک کامپوزیت‌های B4C-BN تولید شده توسط فرآیند پرس گرم.

آمورف به BN هگزاگونال در فرآیند پرس گرم و در دمای ۱۸۵۰ °C است. کمک زیت‌های Al_2O_3 و Y_2O_3 در دمای زینترینگ بالاتر از ۱۷۰۰ °C به فاز مذاب $Y_3Al_5O_{12}$ تبدیل می‌شود که این تبدیل می‌تواند به بهبود تراکم نمونه‌های کامپوزیتی در طول فرآیند پرس گرم کمک کند.

۳-۲- بررسی ریزساختاری پودرهای نانوکامپوزیت B4C-BN

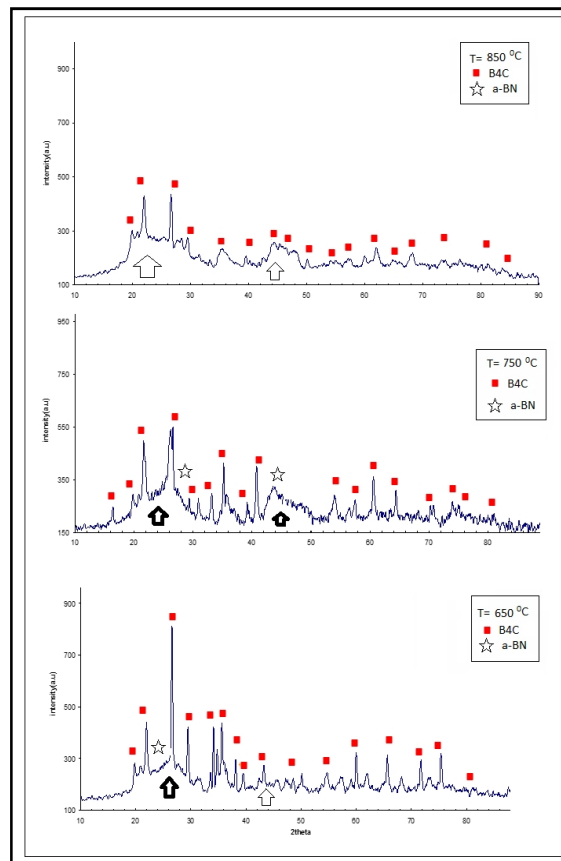
تصاویر نشان دهنده ساختاری با توزیع اندازه ذرات تقریباً یکنواخت است. همچنین بدلیل وجود ذرات در ابعاد نانو، آگلومره شدن ذرات مشاهده می‌شود (شکل ۵).

همانطور که دیده می‌شود، هسته‌های خاکستری رنگ B_4C در میان پوسته BN قرار گرفته‌اند و طبق محاسبات انجام شده از طریق نرم‌افزار دستگاه، میانگین اندازه ذرات در حدود ۲۰-۳۰ nm هستند.

سطح ذرات B_4C خالص، یکنواخت و هموار است و لبه‌های آن واضح و مشخص می‌باشد. سطح ذرات B_4C توسط لایه‌های BN آمورف پوشیده شده است و ضخامت لایه‌های پوشش داده شده با BN آمورف در حدود ۳۰۰-۵۰۰ nm است.

۳-۳- بررسی ریزساختاری نمونه‌های پخته شده نانوکامپوزیت‌های B4C-BN

در شکل ۶ تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از



شکل ۳: الگوهای XRD از پودرهای کامپوزیتی تولیدی در دماهای ۶۵۰، ۷۵۰ و ۸۵۰ °C برای مدت زمان ۶ h و در اتمسفر گاز N_2 عملیات حرارتی شده.

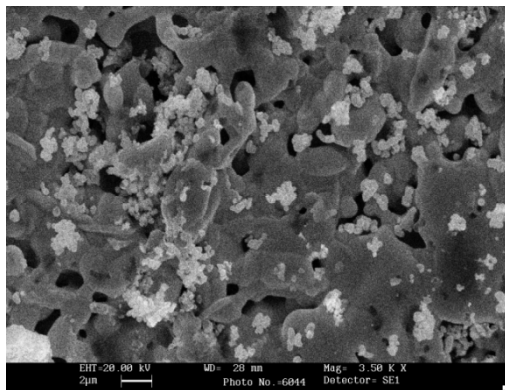
مختلف نیتريداسیون نشان دهنده آن است که مناسب‌ترین دما و زمان برای نیتريداسیون پودر نانو کامپوزیت دمای ۸۵۰ °C و به مدت زمان ۶ h می‌باشد، چون در این دما و زمان واکنش نیتريداسیون به‌طور کامل انجام شده است.

شکل ۴ الگوهای XRD از نمونه‌های بالک کامپوزیت‌های B_4C -BN تولید شده توسط فرآیند پرس گرم را نشان می‌دهد. که پیک‌های پراش فاز B_4C تغییری نکرده است. پیک‌های پهن پراش BN در فاز آمورف با ظهور تعدادی پیک‌های پراش نوک تیز جدید در الگوهای XRD ناپدید گشته است. این پیک‌های پراش بر فاز BN هگزاگونال دلالت دارد. بلندترین پیک پراش هگزاگونال BN در $2\theta = 26.70^\circ$ و پیک‌های پراش مشابه در $2\theta = 41.58^\circ$ و $2\theta = 43.80^\circ$ که بر حضور فاز هگزاگونال BN دلالت می‌کند. نتایج XRD نشان دهنده تبدیل کامل BNها در فاز

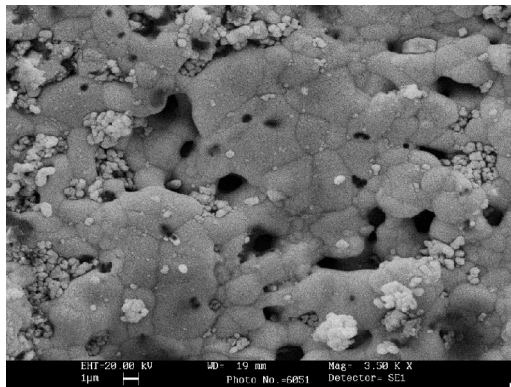
۳-۴- بررسی دانسیته نسبی نمونه‌های نانو کامپوزیتی

B₄C-BN

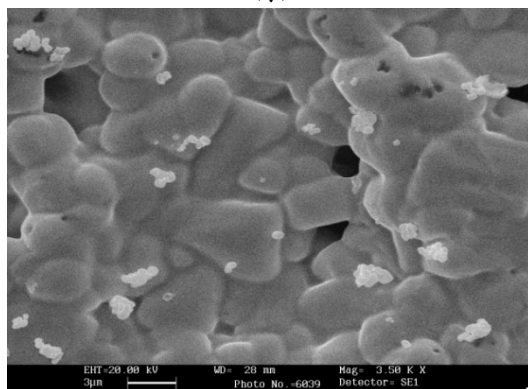
شکل ۷ تأثیر درصد هگزاگونال BN را بر روی دانسیته نسبی نمونه‌های نانو کامپوزیت B₄C-BN را نشان می‌دهد، که با توجه به نتایج بدست آمده، دانسیته به طور تدریجی با افزایش درصد h-BN کاهش می‌یابد. چرا که دانسیته B₄C و h-BN به ترتیب ۲/۵۲ و ۲/۲۷ g/cm³ است.



(الف)

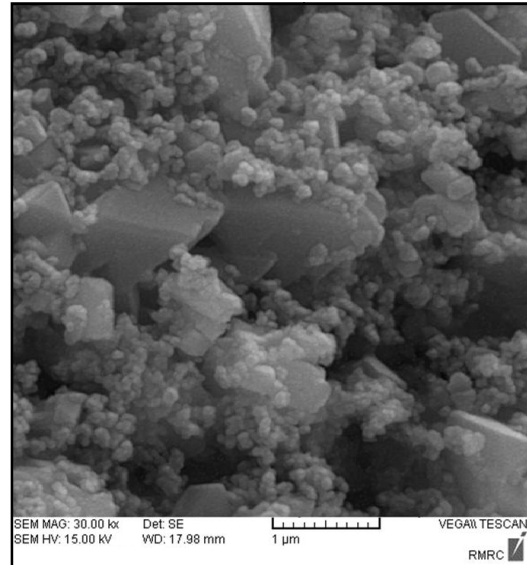


(ب)



(ج)

شکل ۶: تصاویر SEM نمونه‌های، الف) h-BN ۲۰٪،
ب) h-BN ۲۰٪، ج) h-BN ۳۰٪ با بزرگنمایی ۳۵۰۰.



شکل ۵: تصویر میکروسکوپ الکترونی روبشی برای پودر کلسینه شده در دمای ۸۵۰ °C و بزرگنمایی ۳۰۰۰ برابر.

نانو کامپوزیت B₄C-BN بدست آمده از فرآیند HP نشان داد که نتایج پراش پرتو ایکس دلالت بر حضور سه فاز B₄C، BN و Y₃Al₅O₁₂ دارد، که با نتایج بدست آمده از SEM نمونه‌ها در شکل ۵ منطبق است. همچنین ذرات نانو سائز هگزاگونال BN که اطراف دانه‌های B₄C را احاطه کرده است، از رشد دانه زمینه B₄C جلوگیری می‌کند.

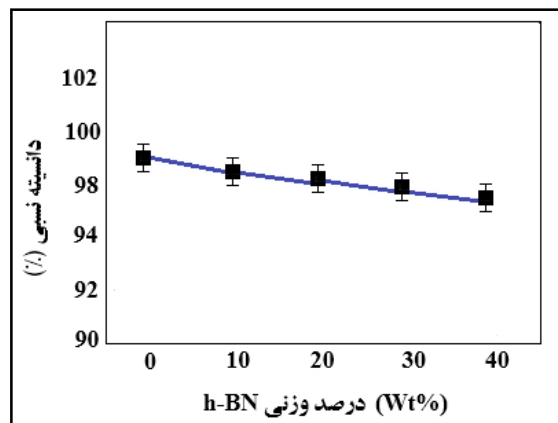
با افزایش دما از ۱۷۵۰ به ۱۸۵۰ °C به دلیل پدیده زینترینگ، سطح ویژه ذرات و حجم تخلخل‌ها کاهش می‌یابد. در طی فرآیند زینترینگ، دانه‌ها به یکدیگر می‌چسبند و فضای بین آنها کم می‌شود و از حجم تخلخل‌های بزرگ نیز کاسته می‌شود و در همین حین پیوستن تخلخل‌های کوچک به یکدیگر سبب ایجاد تخلخل‌های بزرگتر می‌شود، بنابراین قطر آنها افزایش می‌یابد و نتایج بدست آمده از آزمایشات این مطلب را به خوبی نشان داد. با توجه به بررسی ریزساختاری کامپوزیت با 30 wt.% هگزاگونال BN (شکل ۶)، ریزساختار BN ریزتر و هموزن‌تر از ریزساختار بدست آمده با ذرات 20 wt.% هگزاگونال BN می‌باشد. هر چند در بعضی قسمت‌ها آگلومره شدن مشاهده می‌شود. از طرفی، جداسازی فازی بین B₄C و BN بدلیل اختلاف دمای ذوب B₄C و BN مشاهده می‌شود.

گرم در دمای °C ۱۸۵۰ تولید شده‌اند نشان داد که دانه‌ها و مرزانه‌های میکروسایز B_4C توسط ذرات نانوسایز h-BN به‌طور یکنواختی احاطه شده‌اند و با افزایش درصدهای وزنی h-BN از صفر تا ۴۰٪ وزنی، رفتار دانسیته نانو کامپوزیت‌های B_4C -BN از ۹۹ به ۹۷٪ وزنی کاهش می‌یابد.

مراجع

- [1] S. Yamada, S. Sakaguch, *Ceramic Engineering and Science Proceedings*, **22**, 2001, 215.
- [2] T. Jiang, Z.H. Jin, J.F. Yang, G.J. Qiao, *Advanced Materials Research*, **105**, 2001, 133.
- [3] H. Jin, Y.F. Li, Z.Q. Shi, H.Y. Xia, G.J. Qiao, *Materials Science Forum*, **848**, 2016, 28.
- [4] T. Jiang, Z. Jin, J. Yang, G. Qiao, *Materials Science and Engineering*, **494**, 2008, 203.
- [5] T. Jiang, Z. Jin, J. Yang, G. Qiao, *Materials Letters*, **62**, 2008, 4559.
- [6] J. Kim, B.C. Lee, Y.R. Uhm, W.H. Miller, *Journal of Nuclear Materials*, **453**, 2014, 48.
- [7] T. Jiang, Z. Jin, J. Yang, G. Qiao, *Materials Letters*, **62**, 2008, 4559.
- [8] X. Li, Y. Gao, Q. Yang, W. Pan, Y. Li, Z. Zhong, L. Song, *Ceramics International*, **41**, 2015, 7387.
- [9] X. Li, Y. Gao, W. Pan, Z. Zhong, L. Song, W. Chen, Q. Yang, *Ceramics International*, **41**, 2015, 3918.
- [10] X. Li, Y. Gao, W. Pan, X. Wang, L. Song, Z. Zhong, S. Wu, *Ceramics International*, **41**, 2015, 27.
- [11] T. Jiang, Z. Jin, J. Yang, G. Qiao, *Journal of Materials Processing Technology*, **209**, 2009, 561.
- [12] M. Inagaki, F. Kang, "Materials Science and Engineering of Carbon", Fundamentals, (Second Edition), 2014.
- [13] M. Minakshi, M.G. Blackford, *Materials Chemistry and Physics*, **123**, 2010, 700.
- [14] O. Popov, S. Chornobuk, V. Vishnyakov, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **64**, 2017, 106.
- [15] H. Lee, R.F. Speyer, *Pressureless Sintering of Boron Carbide*, **86**, 1468.
- [16] T.K. Roy, C. Subramanian, A.K. Suri, *Pressureless sintering of boron carbide*, **32**, 2006, 227.
- [17] F. Thevenot, *Nucl. Mater.*, **152**, 1988, 154.
- [18] U.A. Tamburini, Z.A. Munir, *Experimental and modeling studies*, **88**, 2005, 1382.

بنابراین مواد h-BN به هم پیوسته در زمینه سرامیکی B_4C به تدریج دانسیته نسبی نانو کامپوزیت‌های سرامیکی را کاهش می‌دهند. در اینجا دانسیته نسبی نمونه‌های نانو کامپوزیت‌های B_4C -BN به مقدارهای بالا رسید که این بدلیل ساخت نمونه‌های نانو کامپوزیت‌های B_4C -BN توسط فرآیند پرس گرم در دمای بالا می‌باشد.



شکل ۷: اثر درصد هگزاگونال h-BN بر دانسیته نسبی نانو کامپوزیت‌های B_4C -B.

می‌باشد. هر چند در بعضی قسمت‌ها آگلومره شدن مشاهده می‌شود. از طرفی، جداسازی فازی بین B_4C و BN بدلیل اختلاف دمای ذوب B_4C و BN مشاهده می‌شود.

۴- نتیجه‌گیری

بررسی ریزساختار نانو کامپوزیت‌های B_4C -BN که با استفاده از یک روش شیمیایی سنتز شده و سپس توسط فرآیند پرس