

# مروری بر تاثیر کمک سینترهای اکسیدی بر رفتار سینترپذیری کامپوزیت‌های کاربید بور ( $B_4C$ )

مهدی شکوری دیسفانی<sup>۱</sup>، مینا سعیدی حیدری<sup>۲\*</sup>، حمید رضا بهاروندی<sup>۳</sup>

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد مرکب، دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران، تهران، ایران

۲- دانشجوی دکتری، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد تهران جنوب، باشگاه پژوهشگران جوان و نخبگان، تهران، ایران

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

\*Minasaeedi85@gmail.com

(تاریخ دریافت: ۹۲/۱۲/۱۵، تاریخ پذیرش: ۹۳/۰۲/۰۸)

## چکیده

کاربید بور به دلیل خواصی مانند سختی بالا، مدول یانگ بالا و وزن مخصوص پائین بسیار مورد توجه است، با این حال کاربرد آن به علت مشکل در زینترپذیری، چقرمگی شکست پائین و مقاومت به اکسیداسیون کم در ماهایی بیشتر از ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد، نسبتاً محدود شده است. به دست آوردن کاربید بور با دانسیته بالا به وسیله روش‌های سینتر رایج بسیار مشکل و پرهزینه بوده که علت آن نقطه ذوب بالا، پیوندهای کوالانت، ضریب نفوذ در خود پائین و فشار بخار بالای آن می‌باشد. تحقیقات زیادی برای بهبود شرایط سینتر با روش‌های مختلف و استفاده از کمک‌زینترهای گوناگون صورت گرفته است. اغلب مشاهده شده که مقادیر کمی از اکسیدها در بهبود زینترینگ سرامیک‌های غیر اکسیدی موثر بوده‌اند. در این مقاله اثر کمک سینترهای اکسیدی مختلف بر رفتار سینتر و خواص مکانیکی کاربید بور گزارش شده است.

## واژه‌های کلیدی :

کاربید بور، افزودنی، خواص فیزیکی و مکانیکی، سینترپذیری، چقرمگی شکست.

## ۱- مقدمه

برای بسیاری از کاربردهای صنعتی ارزشمند می‌سازد [۱ و ۵]. به همین دلیل در کاربردهای پوشش زره‌ای در هلی‌کوپترها، جلیقه‌های ضد گلوله، آستر داخل راکتورهای گازی، پوشش‌ها، ابزارهای محافظ در مقابل تابش نوترون در راکتورهای هسته‌ای، ابزارهای سایشی، افشانک‌های ماسه‌پاشی، چرخ‌های سنگ زنی در پولیش کاری محیط و فیبرها برای کامپوزیت سرامیکی تقویت شده استفاده می‌شود [۶-۱۳]. با این حال استحکام و چقرمگی شکست نسبتاً کم کاربید بور کاربرد آن را به عنوان

کاربید بور با دانسیته ۲/۵۲-۲/۴ گرم بر سانتیمتر مکعب، نقطه ذوب ۲۴۴۷ درجه سانتی‌گراد، دمای جوش بالاتر از ۳۵۰۰ درجه سانتی‌گراد و هدایت حرارتی کمتر از SiC، سخت‌ترین ماده بعد از الماس و نیتريد بور مکعبی می‌باشد. مقاومت به اکسیداسیون آن نسبت به کاربید سیلیسیم ضعیف‌تر بوده چرا که اکسید بور نقطه ذوب پایینی داشته و نمی‌تواند پوشش محافظی برای کاربید بور باشد [۱-۴]. خواص برجسته کاربید بور همانند سختی، سفتی، مقاومت به سایش، خنثایی شیمیایی و دانسیته کم، آن را

تأثیر کمک سینترهای اکسیدی مختلف بر رفتار سینتر  $B_4C$  و خواص آن بررسی شده است.

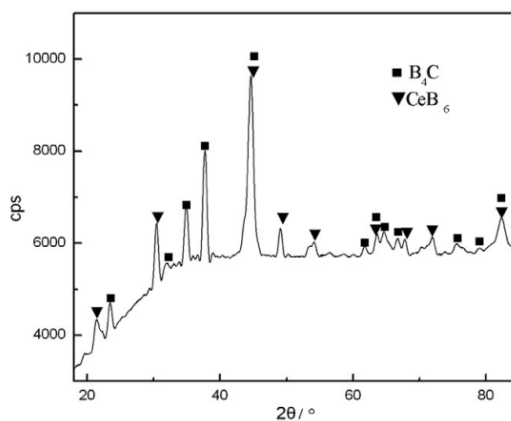
## ۲- اثر افزودن مواد مختلف بر رفتار سینتر و خواص

### $B_4C$

تاکنون اثر افزودنی‌های بسیاری بر سینترپذیری و خواص مکانیکی کاربرد بور بررسی شده است و در این بخش سعی شده که اثر افزودنی‌های اکسیدی مختلف که منجر به بهبود سینترپذیری و خواص کاربرد بور می‌شوند، گزارش شود.

### ۲-۱- تأثیر افزودن $CeO_2$ بر رفتار سینتر و خواص $B_4C$

طی چند سال اخیر، ایده جدیدی برای افزایش خواص مکانیکی سرامیک‌های  $B_4C$  مطرح شده که استفاده از بوریدهای نایاب زمینی ( $La, Ce, Gd$ ) و اکسید آن‌ها می‌باشد. این مواد منجر به بهبود خواص مکانیکی سرامیک  $B_4C$  شده‌اند [۴۲]. شکل ۱ الگوی XRD سرامیک کامپوزیتی  $B_4C$  و ۴ درصد وزنی  $CeO_2$  را بعد از پرس گرم در ۱۹۵۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد. در این شکل اثری از  $CeO_2$  دیده نشده و فاز جدید  $CeB_6$  در دمای سینتر تشکیل شده است.

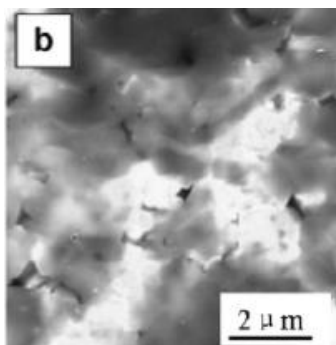


شکل (۱): الگوی XRD،  $B_4C$  و ۴ درصد وزنی  $CeO_2$  بعد از پرس گرم در ۱۹۵۰ °C [۴۲].

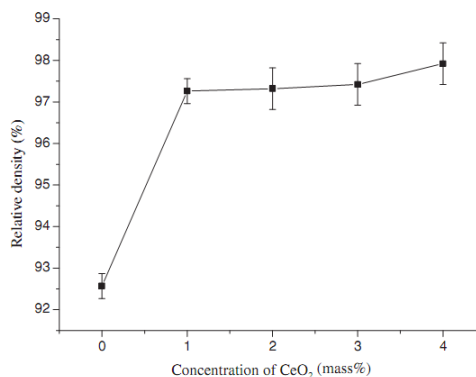
رابطه بین دانسیته نسبی و غلظت  $CeO_2$  در شکل ۲ نشان داده شده است.

مواد سازه‌ای محدود کرده است [۷]. کاربرد بور به علت پیوند کووالانت، پلاستیسیته کم، مقاومت بالا در برابر لغزش مرز دانه و تنش سطحی کم در حالت جامد زینتر پذیری خوبی ندارد [۷-۸ و ۱۴-۱۵]. پیوندهای کووالانت در کاربرد بور منجر به فعال شدن مکانیزم‌های انتقال جرم و نفوذ حجمی در دماهای بالا می‌شوند و این دماها نزدیک به نقطه ذوب می‌باشد. در دماهای بالای ۲۰۰۰ درجه سانتی‌گراد، درشت دانه شدن به سرعت انجام شده و در نتیجه تخلخل‌های به دام افتاده را که غیر قابل حذف هستند، بر جای می‌گذارد [۸]. تراکم کاربرد بور به صورتیکه منجر به کاهش خواص مکانیکی نشود، از طریق افزودن کمک زینتر مناسب و یا اعمال فشار خارجی بالا (یعنی پرس گرم، پرس ایزواستاتیک گرم) امکان پذیر است [۱۶]. با توجه به هزینه بالای روش‌های همراه با فشار تاکنون کمک زینترهای بسیاری مورد بررسی قرار گرفته‌اند. این مواد به تنهایی یا به علت واکنش درجا با کاربرد بور و تشکیل یک فاز ثانویه غیر فرار، به تراکم و بهبود خواص کمک می‌کنند [۱۴].

تاکنون کمک سینترهای فلزی مانند  $Fe$  [۱۹-۱۷]،  $Mg$  [۲۰]،  $Ti$  [۲۱ و ۲۲]،  $Si$  [۲۳-۲۸]،  $Al$  [۳۲-۲۹] و ... برای ایجاد محیطی که سینتر فاز مایع انجام شود به کار گرفته شده‌اند، با این حال فازهای فلزی عموماً در مرز دانه‌ها خواص سرامیک‌های سخت را تخریب می‌کنند. سرامیک‌های غیر اکسیدی همانند  $W_2B_5$  [۳۳-۳۵]،  $TiC$  [۳۶ و ۳۷]،  $SiC$  [۳۸-۴۰] و ... نیز به عنوان افزودنی‌های مناسبی به  $B_4C$  اضافه شده‌اند. اما در این حالت یا مقدار زیادی از فاز دوم و یا دمای سینتر زیادی برای رسیدن به تراکم بالا نیاز است [۴۱]. حتی در حضور افزودنی‌هایی مانند  $C, TiB_2, Al$  و  $Mg$  نیز نمی‌توان کاربرد بور را در دماهای کمتر از ۲۰۰۰ درجه سانتی‌گراد سینتر کرد. اغلب مشاهده شده است که مقادیر کمی از کمک سینترهای اکسیدی در بهبود سینترپذیری سرامیک‌های غیر اکسیدی موثر بوده‌اند. مطالعات محدودی روی استفاده از اکسیدهایی مثل  $ZrO_2$  و  $TiO_2$  برای کاهش دمای سینتر  $B_4C$  انجام شده است [۷]. در تحقیق حاضر



شکل (۳): تصویر SEM سطح شکست سرامیک B<sub>4</sub>C بعد از پرس گرم در ۱۹۵۰ درجه سانتی گراد (a) سرامیک B<sub>4</sub>C و (b) سرامیک کامپوزیتی B<sub>4</sub>C با افزودن CeO<sub>2</sub> (۴ درصد وزنی) [۴۲].

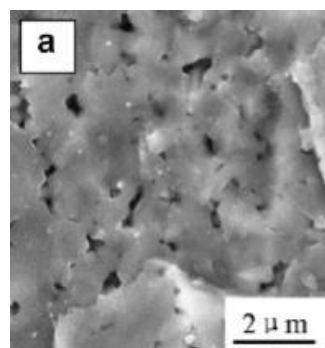


شکل (۲): رفتار متراکم شدن B<sub>4</sub>C با افزودن CeO<sub>2</sub> بعد از پرس گرم در ۱۹۵۰ °C [۴۲].

شکل ۴، تغییرات سختی ویکرز کامپوزیت B<sub>4</sub>C - CeO<sub>2</sub> را با افزایش میزان CeO<sub>2</sub> نشان می‌دهد. سختی کامپوزیت CeO<sub>2</sub> - B<sub>4</sub>C با افزایش مقدار CeO<sub>2</sub> زیاد می‌شود. معمولاً سختی B<sub>4</sub>C ۲۹-۴۶ Gpa و سختی CeB<sub>6</sub> کمتر از این مقدار است. بنابراین باید سختی کامپوزیت B<sub>4</sub>C - CeB<sub>6</sub> کمتر از B<sub>4</sub>C باشد. اما در واقع سختی کامپوزیت B<sub>4</sub>C - CeB<sub>6</sub> به میزان زیادی از B<sub>4</sub>C بیشتر است و این به دلیل افزایش دانسیته ماده است که به شدت سختی را تحت تاثیر قرار می‌دهد. همانطور که در شکل ۳-a نشان داده شده است، تخلخل‌های زیادی در سرامیک B<sub>4</sub>C وجود دارند. اما چنانچه مقدار CeO<sub>2</sub> افزایش یابد، دانسیته سرامیک B<sub>4</sub>C به صورتیکه در شکل ۲ و شکل ۳-b نشان داده شده است، زیاد می‌شود. علاوه بر این CeB<sub>6</sub> از رشد دانه در کامپوزیت جلوگیری کرده و ذرات را ریز و کوچک نگه می‌دارد. بنابراین سختی ویکرز سرامیک‌های B<sub>4</sub>C با CeO<sub>2</sub> به صورتیکه در شکل ۴-a نشان داده شده، زیاد می‌شود. شکل ۴-b، تاثیر افزودنی CeO<sub>2</sub> را بر استحکام خمشی کامپوزیت CeO<sub>2</sub> - B<sub>4</sub>C نشان می‌دهد. استحکام خمشی با افزایش غلظت CeO<sub>2</sub> به بالای ۴ درصد وزنی و به طور مداوم زیاد می‌شود که به علت ریز دانه و یکنواخت شدن ریزساختار است که همراه با کاهش تخلخل‌ها طی تشکیل CeB<sub>6</sub> می‌باشد [۴۲].

شکل ۴-c، تغییرات چقرمگی شکست را با غلظت CeO<sub>2</sub> نشان می‌دهد. شیب چقرمگی شکست نیز مشابه استحکام خمشی

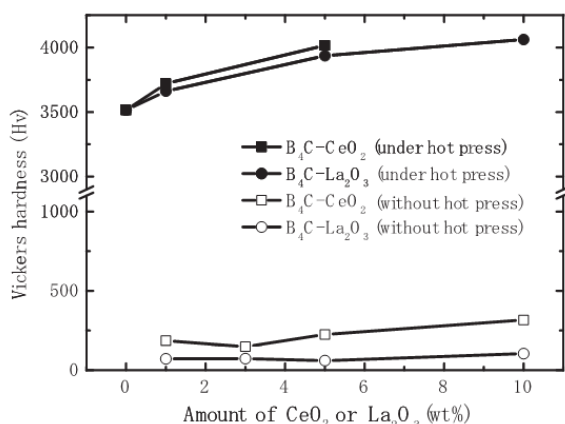
همانطور که مشاهده می‌شود دانسیته B<sub>4</sub>C پرس گرم شده با تنش ۲۰ Mpa در ۱۹۵۰ درجه سانتی گراد کم است (۹۲/۵۷ درصد) و با افزودن CeO<sub>2</sub>، دانسیته نسبی به شدت افزایش یافته است. علاوه بر این، دانسیته نسبی کامپوزیت به تدریج با افزایش غلظت CeO<sub>2</sub> زیاد می‌شود. هنگامی که غلظت CeO<sub>2</sub> به بالای ۴ درصد وزنی می‌رسد، دانسیته نسبی ۹۷/۹۲ درصد به دست می‌آید. این شکل نشان می‌دهد که آهنگ متراکم شدن (افزایش دانسیته) سرامیک کامپوزیتی پایه B<sub>4</sub>C متأثر از غلظت CeO<sub>2</sub> است [۴۲]. در شکل ۳ مشاهده می‌شود که میزان تخلخل سرامیک‌های پایه B<sub>4</sub>C با افزودنی CeO<sub>2</sub> در مقایسه با سرامیک B<sub>4</sub>C کاهش یافته است که به علت پر شدن فضاهای میانی بین ذرات B<sub>4</sub>C توسط CeB<sub>6</sub> است [۴۲].



## ۲-۲- مقایسه اثر افزودن $\text{CeO}_2$ و $\text{La}_2\text{O}_3$ بر رفتار سینتر و

### خواص $\text{B}_4\text{C}$

ساکاموتو<sup>۲</sup> و همکارانش [۴۳] تاثیر افزودن  $\text{CeO}_2$  و  $\text{La}_2\text{O}_3$  را بر ریزساختار و خواص مکانیکی  $\text{B}_4\text{C}$  بررسی کرده‌اند. شکل ۵ میکروسختی و یکرز نمونه‌های پرس گرم شده و بدون پرس گرم را نشان می‌دهد.

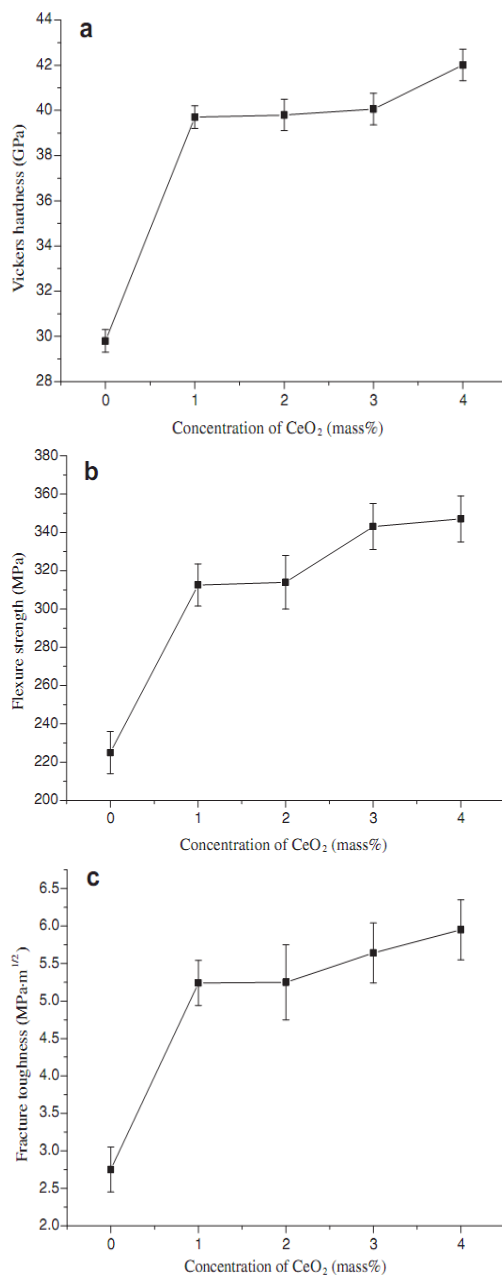


شکل (۵): میکروسختی و یکرز سرامیک‌های  $\text{B}_4\text{C}-\text{La}_2\text{O}_3$  و  $\text{B}_4\text{C}-\text{CeO}_2$  [۴۳].

سختی نمونه‌هایی که با پرس گرم درست شده‌اند نسبت به آن‌هایی که بدون پرس گرم هستند، بیشتر می‌باشد. در نمونه‌های ساخته شده با پرس گرم، سختی با افزایش مقدار  $\text{CeO}_2$  و  $\text{La}_2\text{O}_3$  افزایش پیدا می‌کند. همچنین سختی نمونه‌های  $\text{B}_4\text{C}-\text{CeO}_2$  تولید شده با پرس گرم از سختی نمونه‌های  $\text{B}_4\text{C}-\text{La}_2\text{O}_3$  تولید شده با پرس گرم بیشتر است. نمونه‌های بدون پرسی گرم سختی کمی دارند و وابستگی سختی به مقدار افزودنی زیاد نمی‌باشد [۴۳].

شکل ۶، تصاویر SEM نمونه‌های  $\text{B}_4\text{C}-\text{CeO}_2$  بدون پرس گرم را نشان می‌دهد. پرس گرم، به شدت آهنگ سینتر را افزایش داده و تخلخل را کاهش می‌دهد. تخلخل به عنوان نقطه آغازی ترک عمل کرده، لذا سختی با وجود ترک کاهش می‌یابد. تخلخل با افزایش مقدار  $\text{CeO}_2$  کاهش می‌یابد. این نتایج کاملاً مطابق با افزایش سختی از طریق افزایش  $\text{CeO}_2$  است [۴۳].

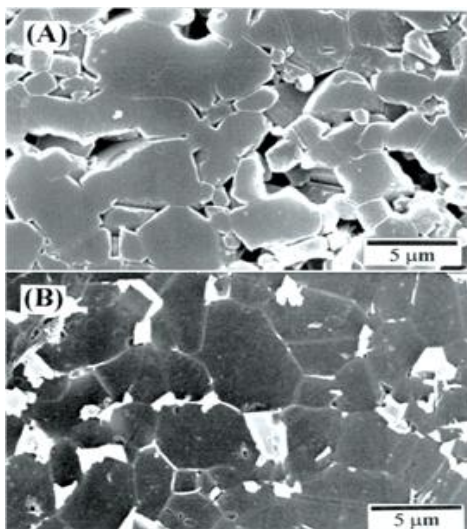
می‌باشد. با افزودن  $\text{CeO}_2$  چقرمگی شکست به طور ناگهانی افزایش یافته و همچنین به تدریج با بالا رفتن غلظت تا ۴ درصد وزنی  $\text{CeO}_2$ ، ادامه می‌یابد [۴۲].



شکل (۴): خواص مکانیکی کامپوزیت  $\text{B}_4\text{C}$  با افزودن  $\text{CeO}_2$  بعد از پرس گرم در ۱۹۵۰ درجه سانتی‌گراد، (a) سختی و یکرز، (b) استحکام خمشی و (c) چقرمگی شکست [۴۲].

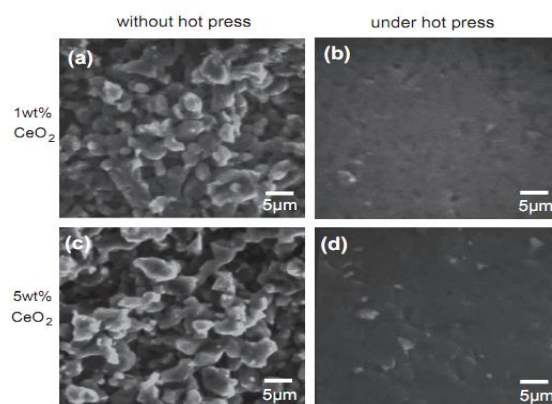
سینترپذیری کاربردبور با استفاده از افزودنی  $Al_2O_3$  به طور قابل ملاحظه ای افزایش می یابد که علت آن افزایش جریان پذیری عناصر در اثر حضور  $Al_2O_3$  در نزدیکی دمای ذوب یا واکنش های انجام یافته در مرزخانه ها است. همراه با افزایش سینترپذیری و در نتیجه متراکم شدن، خواص مکانیکی از قبیل سختی، مدول الاستیک و تافنس شکست افزایش می یابد [۴۴].

کیم<sup>۵</sup> و همکارانش [۴۱] سینتر  $B_4C$  را با افزودن ۱۰ درصد حجمی  $Al_2O_3$  بررسی نموده اند. در شکل ۸، اثر افزودن آلومینا بر ریزساختار  $B_4C$  نمایش داده شده است. در شکل ۸-a، به خوبی مشاهده می شود که قطعات  $B_4C$  خالص که در دمای  $2000^\circ C$  سینتر شده اند، دانسیته کمی دارند در حالیکه قطعات تهیه شده با ۵ درصد حجمی از  $Al_2O_3$ ، کاملاً چگال می باشند. در شکل ۸-b، فاز ثانویه ای در مرز دانه ها نیز دیده می شود. به نظر کیم و همکارانش این فاز می تواند  $Al_2O_3$  یا ترکیبات آن با  $B_4C$  باشد. به هر حال وقتی مقدار  $Al_2O_3$  افزوده شده کمتر از ۵ درصد حجمی باشد، این فاز مشاهده نمی شود. بر اساس گزارش های قبلی، این فاز می تواند ناشی از واکنش مابین  $B_4C$  و آلومینا بوده و احتمالاً فاز  $AIB_{12}C_2$  است که در  $2150^\circ C$  تشکیل می شود و مشخص شده است که  $AIB_{12}C_2$  با سد دیفوزیون پایین خود منجر به افزایش تراکم پذیری  $B_4C$  می شود [۴۱].

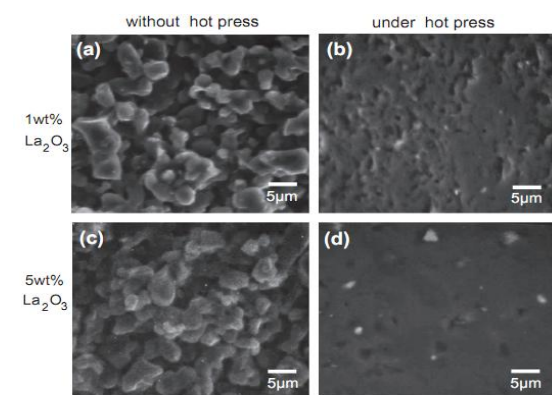


شکل (۸): تاثیر افزایش آلومینا بر ریزساختار کامپوزیت  $B_4C$  (A) و  $B_4C$  (B) می شود [۴۵].

با افزودن  $La_2O_3$  روند مشابهی در شکل ۷ مشاهده می شود، اما شایان توجه است که افزودن  $CeO_2$  آهنگ سینتر را نسبت به آنچه که برای  $La_2O_3$  است، بیشتر افزایش می دهد. تخلخل در نمونه های پرس گرم شده  $B_4C - CeO_2$  نسبت به  $B_4C - La_2O_3$  کمتر است که در شکل های ۶ و ۷ نشان داده شده است. این نتایج در تطابق خوبی با این واقعیت هستند که سختی  $CeO_2 - B_4C$  پرس گرم شده از سختی  $B_4C - La_2O_3$  پرس گرم شده بیشتر می باشد [۴۳].



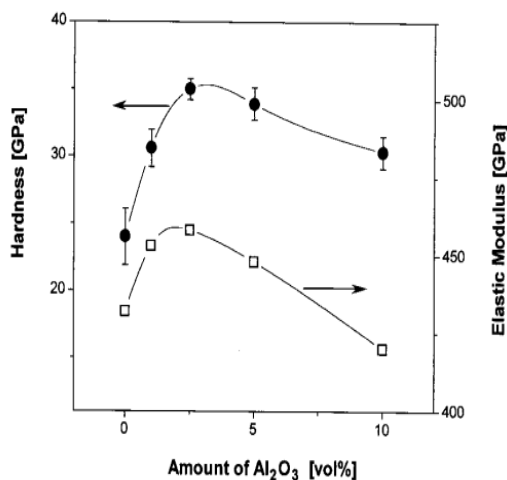
شکل (۶): تصاویر SEM نمونه های  $B_4C$  با ۱ و ۵ درصد وزنی  $CeO_2$  تحت پرس گرم و بدون پرس گرم [۴۳].



شکل (۷): تصاویر SEM نمونه های  $B_4C$  با ۱ و ۵ درصد وزنی  $La_2O_3$  تحت پرس گرم و بدون پرس گرم [۴۳].

### ۲-۳- تاثیر افزودن $Al_2O_3$ بر رفتار سینتر و خواص $B_4C$

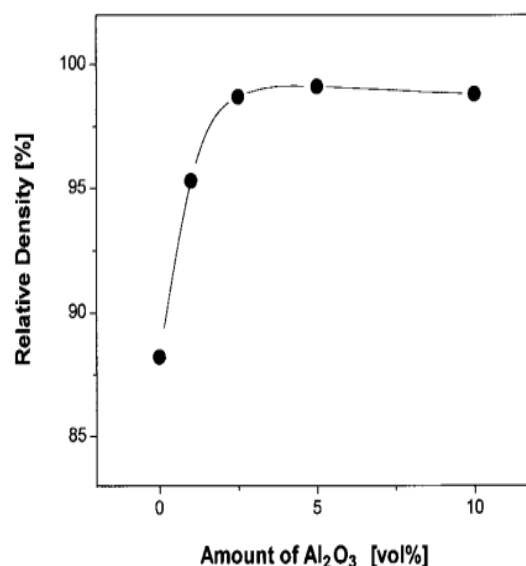
افزودنی دیگری که به عنوان کمک سینتر جهت بهبود خواص سینتر  $B_4C$  مورد استفاده قرار گرفته است،  $Al_2O_3$  می باشد.



شکل (۱۰): تغییرات ریزسختی و مدول الاستیک قطعات سینتر شده کاربید بور با پرس گرم در دمای ۲۰۰۰°C برای ۱ ساعت بر حسب تابعی از مقدار Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [۴۵].

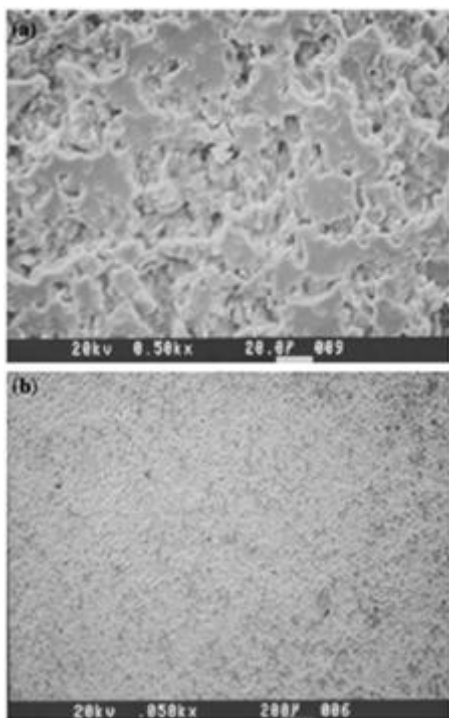
وجود تخلخل و حفرات اثر تعیین کننده‌ای بر سختی و مدول الاستیک دارند. کاهش خواص برای مقادیر بیش از ۲/۵ درصد حجمی از Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> بر اساس نظر این محققین به قانون اختلاط فازها نسبت داده می‌شود که با افزایش درصد Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> که سختی و مدول الاستیک کمتری دارد، خواص مذکور کاهش می‌یابند. عدم تطابق ضریب انبساط حرارتی آلومینا با B<sub>4</sub>C عامل مهم دیگری در ایجاد این اثرات می‌باشد. این عدم تطابق در ضرایب انبساط حرارتی در حین سرد کردن منجر به ایجاد ریزترک‌هایی شده که وجود این ریزترک‌ها به عقیده محققینی نظیر سیگل<sup>۱</sup> [۴۷ - ۴۸] تاثیر زیادی بر کاهش سختی و مدول الاستیک دارد. افزودن Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> اثرات مشابهی بر چقرمگی شکست و استحکام خمشی تا ۲/۵ درصد حجمی دارد. با افزایش ۲/۵ درصد حجمی خمشی از Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، استحکام خمشی به ۵۵۰MPa رسیده که ۲۰۰MPa بیش از B<sub>4</sub>C خالص می‌باشد. این محققین دلیل این امر را به کاهش تخلخل موجود در ساختار نسبت می‌دهند. با افزایش مقدار آلومینا به بیش از ۲/۵ درصد حجمی، استحکام خمشی کاهش یافته که این کاهش به ایجاد تنش‌های پسماند گرمایی نسبت داده می‌شود که شبیه اثر آن در مورد سختی و مدول الاستیک نیز مشاهده می‌شود.

تغییرات دانسیته نسبی قطعات سینتر شده کاربید بور با پرس گرم در دمای ۲۰۰۰°C برای ۱ ساعت بر حسب تابعی از مقدار Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> در شکل ۹ نمایش داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود با افزایش مقدار ناچیزی از Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، دانسیته افزایش یافته است. با افزایش ۱ درصد آلومینا، دانسیته قطعات کاربید بور از ۸۸ درصد به ۹۵ درصد می‌رسد و با افزودن ۲/۵ درصد، قطعات کاملاً چگال می‌شوند. با افزودن مقادیر بیشتر از Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> دانسیته تغییر چندانی نمی‌کند [۴۵].

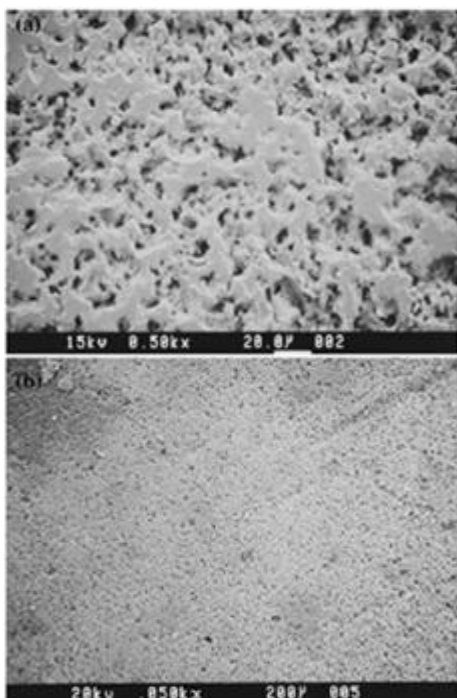


شکل (۹): تغییرات دانسیته نسبی قطعات سینتر شده کاربید بور با پرس گرم در دمای ۲۰۰۰°C برای ۱ ساعت بر حسب تابعی از مقدار Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [۴۵].

با افزایش دانسیته خواص مکانیکی نیز بهبود می‌یابد. اثر افزایش Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> بر سختی و مدول الاستیک کاربید بور در شکل ۱۰ مشخص و مشهود می‌باشد که با افزودن ۲/۵ درصد Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>، هر دو خاصیت مذکور افزایش یافته و سپس کاهش می‌یابد. سختی از ۲۴GPa به ۳۵GPa برای مقادیر ۲/۵ درصد حجمی از Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> رسیده است که این اثر به کاهش تخلخل نسبت داده می‌شود.



شکل (۱۱): میکروگراف های SEM از نمونه های سینتر شده در دمای  $^{\circ}\text{C}$   $2050$  به مدت  $1\text{h}$  (a) بدون زیر کونیا  $\text{B}_4\text{C}$  همراه با  $30\%$  درصد وزنی  $(\text{ZrO}_2 - 3\% \text{mol Y}_2\text{O}_3)$  [۷].



شکل (۱۲): میکروگراف های SEM از نمونه های سینتر شده در دمای  $^{\circ}\text{C}$   $2150$  به مدت  $1\text{h}$  (a) بدون زیر کونیا  $\text{B}_4\text{C}$  همراه با  $30\%$  درصد وزنی  $(\text{ZrO}_2 - 3\% \text{mol Y}_2\text{O}_3)$  [۷].

چقرمگی شکست با افزایش  $10\%$  درصد حجمی  $\text{Al}_2\text{O}_3$  افزایش می یابد. وجود تنش های پسماند گرمایی که در مورد سایر خواص اثر منفی داشت، در اینجا مفید به نظر می رسد. از طرف دیگر وجود تنش های کششی در جهت شعاع ذرات  $\text{Al}_2\text{O}_3$  منجر به پدیده انحراف ترک یا حتی تولید ریزترک هایی شده که چقرمگی را بهبود می بخشد.

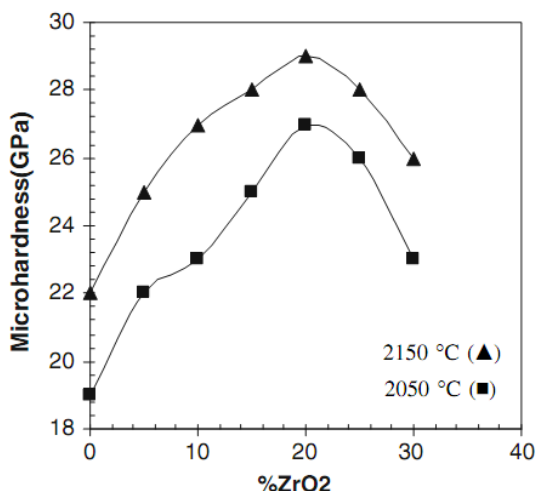
در کار تحقیقاتی دیگری از ویسکرهای آلومینایی به عنوان فاز ثانویه استفاده شده است. نتایج ارائه شده بیانگر تاثیر مفید این مواد بر خواص کامپوزیت حاصل می باشد [۴۴ و ۴۸].

#### ۴-۲- اثر $\text{ZrO}_2$ بر رفتار سینتر و خواص $\text{B}_4\text{C}$

در تحقیقی که به وسیله بهاروندی و همکارانش [۷] انجام شده، تاثیر افزودن  $\text{ZrO}_2 - 3\% \text{mol Y}_2\text{O}_3$  بر متراکم شدن، رفتار سینتر و خواص مکانیکی کاربرد بور بررسی شده است. زمانیکه  $30-0\%$  درصد وزنی  $\text{ZrO}_2 - 3\% \text{mol Y}_2\text{O}_3$  افزوده می شود، دانسیته از  $75\%$  درصد به  $98/5\%$  درصد افزایش پیدا می کند. قابلیت سینتر شدن به طور چشمگیری با افزودن مقدار کمی از  $\text{ZrO}_2 - 3\% \text{mol Y}_2\text{O}_3$  بهبود یافته و به عنوان نتیجه بهبود دانسیته، خواص مکانیکی مثل سختی و استحکام شکست نیز به طور قابل ملاحظه ای افزایش می یابد. زمانی که مقدار  $\text{ZrO}_2 - 3\% \text{mol Y}_2\text{O}_3$  بالای  $20\%$  درصد وزنی باشد، سختی شروع به کاهش می کند.

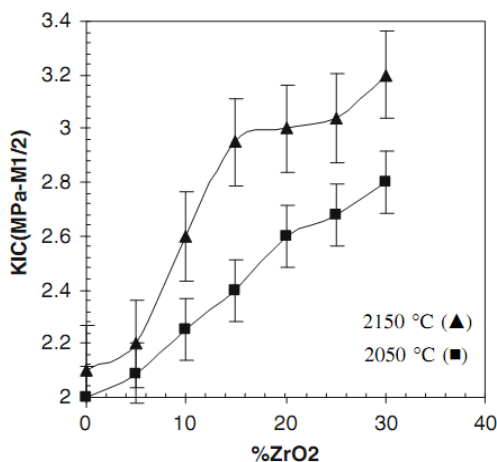
شکل ۱۱ میکروگراف های SEM را از نمونه های دارای صفر تا  $30\%$  درصد وزنی  $\text{ZrO}_2$  که در  $2050^{\circ}\text{C}$  به مدت یک ساعت سینتر شده اند، نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود با افزایش  $\text{ZrO}_2$  نه تنها اندازه ذرات کاهش می یابد بلکه میزان تخلخل ها نیز کم می شود.

مقدار  $ZrO_2$  کاهش یافته که این به دلیل تشکیل فاز  $ZrB_2$  با سختی کمتر می‌باشد.



شکل (۱۴): تاثیر افزودن  $ZrO_2$  بر روی میکرو سختی ویکرز نمونه‌های سینتر شده در دماهای مختلف [۷].

شکل ۱۵ تاثیرات افزودن  $ZrO_2$  را بر چقرمگی شکست نمونه‌های دارای صفر تا ۳۰ درصد وزنی  $ZrO_2$  در ترکیب نشان می‌دهد. در این شکل مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار  $ZrO_2$  چقرمگی نمونه‌ها افزایش یافته که این موضوع مربوط به مقدار کمتر تخلخل، دانسیته بالا و همچنین حضور فاز  $ZrB_2$  در ریزساختار در چنین نمونه‌هایی می‌باشد.

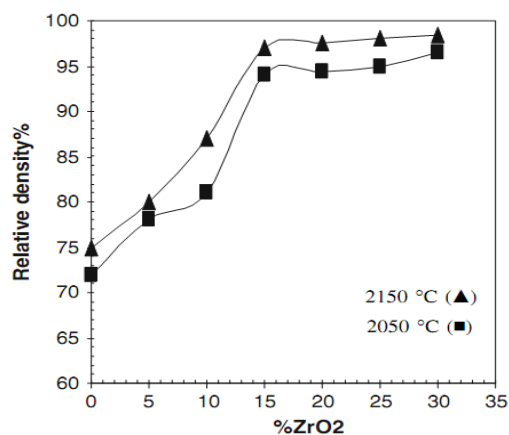


شکل (۱۵): تاثیر افزودن  $ZrO_2$  بر روی چقرمگی شکست نمونه‌های سینتر شده در دماهای مختلف [۷].

شکل ۱۲ تصاویر SEM همان ترکیب را که در  $2150\text{ }^\circ\text{C}$  به مدت یک ساعت سینتر شده نشان می‌دهد. مقایسه بین تصاویر a-۱۱ و a-۱۲ ثابت می‌کند که برای  $B_4C$  خالص افزایش دمای سینتر تاثیر زیادی بر کاهش میزان تخلخل‌ها ندارد. همچنین واضح است که درشت دانه شدن برای نمونه‌هایی که در  $2150\text{ }^\circ\text{C}$  سینتر شده‌اند، رخ داده است [۷].

شکل ۱۳ تاثیر افزودن  $ZrO_2$  را روی دانسیته نسبی نمونه‌هایی که در  $2150$  و  $2050$  درجه سانتی‌گراد سینتر شده‌اند نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که با افزایش مقدار  $ZrO_2$  دانسیته نسبی افزایش پیدا کرده و لذا دانسیته ترکیبی که دارای ۳۰ درصد وزنی  $ZrO_2$  است، بالاتر از بقیه می‌باشد.

همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش دمای سینتر، دانسیته نسبی نیز زیاد می‌شود. با افزودن ۱۵ درصد وزنی  $ZrO_2$  و سینتر در دمای  $2150$  درجه سانتی‌گراد، نمونه‌هایی که دارای ۹۷ درصد دانسیته تئوری هستند، به دست می‌آیند. اما دانسیته‌ی نمونه‌های بدون  $ZrO_2$  حدود ۷۵ درصد دانسیته‌ی تئوری بوده است [۷].



شکل (۱۳): تاثیر افزودن  $ZrO_2$  بر روی دانسیته نسبی نمونه‌های سینتر شده در دماهای مختلف [۷].

افزودن  $ZrO_2$  حتی بر خواص مکانیکی تاثیر قابل توجهی دارد. در شکل ۱۴ سختی نمونه‌ها به صورت تابعی از درصد  $ZrO_2$  نشان داده شده است. شکل نشان می‌دهد که با افزایش  $ZrO_2$  تا بالای ۱۵ درصد وزنی، سختی زیاد شده و پس از آن با افزایش



می تواند اثرات بسیار مفیدی در بهبود خواص مکانیکی همراه با کاهش دمای سینتر داشته باشد.

شوروخود<sup>۷</sup> اثر افزایش  $TiO_2$  و کربن را بر خواص سینتر  $B_4C$  بررسی نموده است [۴۹]. مقدار  $TiO_2$  و کربن به گونه ای در نظر گرفته شد که پس از سینتر مقادیر صفر تا ۲۵ درصد حجمی از فاز  $TiB_2$  تولید شود.

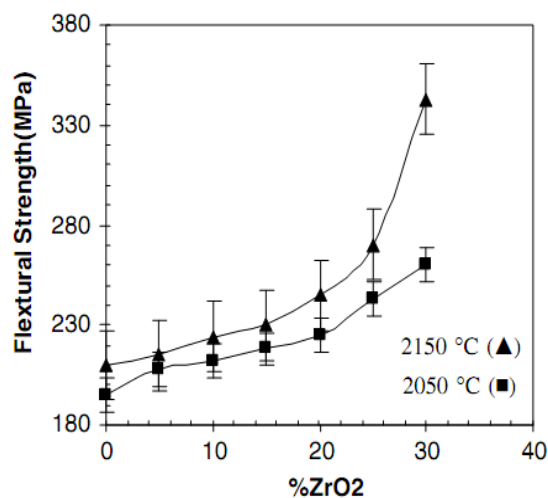
بر اساس گزارش این محققین با افزایش دمای سینتر از  $1800^\circ C$  تا  $2100^\circ C$ ، دانسیته متناسب با دما افزایش و با افزایش درصد  $TiB_2$  دانسیته نسبی کاهش می یابد. براساس نظر این محققین، کاهش دانسیته ناشی از کاهش کربن موجود در ساختار  $B_4C$  می باشد. این تفاوت ها در دمای  $1800^\circ C$  زیاد بوده ولی با افزایش دما به  $2100^\circ C$  این تفاوت ها از بین رفته و اثر افزایش  $TiB_2$  بر افزایش دانسیته نسبی کاهش می یابد [۴۹].

با بررسی تغییرات دانسیته نسبی بر حسب دما مشاهده شده است که در دمای  $2070^\circ C$  ارتباط ما بین درصد دانسیته نسبی و زمان به صورت خطی بوده و با افزایش زمان درصد دانسیته نسبی افزایش می یابد. ماکزیمم دانسیته در این حالت ۹۲ درصد دانسیته تئوری می باشد. با افزایش دما به  $2100^\circ C$  مشاهده شده است که دانسیته قطعات حاوی  $TiB_2$  به صورت خطی با زمان افزایش یافته و سپس ثابت می شود. بر اساس نظر شوروخود [۹] ثابت شدن دانسیته نسبی، ناشی از رشد دانه ها می باشد. درحالی که در کامپوزیت فاقد  $TiB_2$  فرآیند رشد دانه ها کند است. با افزایش دما به  $2130^\circ C$  همچنان افزایش دانسیته ادامه داشته و حداکثر به ۹۷ درصد دانسیته تئوری می رسد. بالاترین مقدار دانسیته نسبی برای قطعات با ۵ درصد حجمی از  $TiB_2$  و پایین ترین مقدار برای قطعات فاقد  $TiB_2$  به دست آمده است.

### ۳- جمع بندی و نتیجه گیری

۱- استفاده از بوراید های کمیاب ( $La, Ce, Gd$ ) منجر به بهبود خواص مکانیکی سرامیک  $B_4C$  می شود. برای مثال،  $CeB_6$  حاصل از واکنش کاربید بور و  $Ce$ ، شکلی ویسکر مانند داشته و در طول فصل مشترک  $B_4C$  رشد می کند. کاربید های مختلف

تأثیر افزودن  $ZrO_2$  بر استحکام خمشی نمونه ها نیز در شکل ۱۶ نشان داده شده که در این جا نیز افزایش در استحکام خمشی بعنوان تابعی از درصد  $ZrO_2$  رخ می دهد و سهم چنین پدیده ای مشابه به آنچه که برای چقرمگی است، مشاهده می شود [۷].



شکل (۱۶): تأثیر افزودن  $ZrO_2$  بر روی استحکام خمشی نمونه های سینتر شده در دماهای مختلف [۷].

### ۲-۵- اثر افزودن $TiO_2$ بر رفتار سینتر و خواص $B_4C$

اثر افزودن همزمان  $C$  و  $TiO_2$  بر خواص سینتر  $B_4C$  توسط تعدادی از محققین بررسی شده است [۴۹ - ۵۰]. بر اساس نظر این محققین،  $B_4C$  با  $TiO_2$  با انجام واکنش ۱،  $TiB_2$  تولید می کند.



با انجام این واکنش ذرات ریز  $TiB_2$  با ابعاد کمتر از  $100\text{ nm}$  در مرز دانه های  $B_4C$  توزیع می گردند. ظهور این ذرات در مرز دانه ها سبب بهبود فرآیند انتقال جرم ما بین ذرات  $B_4C$  شده و لذا دمای سینتر کاهش می یابد. در ادامه فرآیند رشد ذرات  $TiB_2$  اگرچه باعث افزایش استحکام و چقرمگی شکست کامپوزیت می گردد ولیکن مقدار تنش های فشاری پسماند گرمایی را در زمینه  $B_4C$  افزایش می دهد [۴۹]. بنابراین حضور این ذرات

- [5] Goldstein, G. Ygal & G. Ayala, "Boron carbide–zirconium boride in situ composites by the reactive pressureless sintering of boron carbide–zirconia mixtures", American Ceramic Society, Vol. 84, pp. 642-644, 2004.
- [6] K. Knudsen & W. Rafaniello, "Titanium diboride/boron carbide composites with high hardness and toughness", U.S. Patent, Vol. 032, No. 5, pp. 242, 1991.
- [7] H. R. Baharvandi, "Investigation on addition of  $ZrO_2$  - 3mol%  $Y_2O_3$  powder on sintering behavior and mechanical properties of B4C", materials science, Vol. 41, pp. 5269-5272, 2006.
- [8] L. Levin, N. Frage & M. P. Dariel, "The effect of Ti and  $TiO_2$  additions on the pressureless sintering of B4C", Metallurgical and Materials Transactions, Vol. 30A, pp. 3201-3210, 1999.
- [9] V. V. Skorokhod, M. D. Vlajic & V. D. Krstic, "Pressureless Sintering of B4C-TiB2 Ceramic Composites", Materials science forum, Vol. 282, pp. 219-224, 1998.
- [10] G. N. Makarinko, "Borides of IVB Group", Boron and Refractory Borides. Springer Berlin Heidelberg, pp. 310-30, 1997.
- [11] D. K. Bose, K. U. Nair & C. K. Gupta, "Production of high purity boron carbide", High Temperature Materials and Processes, Vol. 7, pp. 133-140, 1986.
- [12] K. A. Schwetz & A. Lipp, "Boron Carbide, Boron Nitride and metal Borides", Uhlmann's Encycl. Indust. Chem., A4, ed. F. T. Cambell, R. Pfeifrkon and J. F. Rounsaville, pp. 295-307, 1985.
- [13] Lipp, "Boron Carbide, Production, Properties and Applications", Technological Review, Vol. 14, pp. 28-33, 1995.
- [14] K. Suri, C. Subramanian, J. K. Sonber & T. S. R. Ch. Murthy, "Synthesis and consolidation of boron carbide: a review", Int. Mat. Rev, Vol. 55, 2010.
- [15] K. Silver, "Processing of Nano-Sized Boron Carbide Powder", M. Sc. Thesis University of Georgia Institute of Technology, 2007.
- [16] F. Lorenzo & W. Hankla, "Mechanical properties of particulate-reinforced boron carbide composites", M. Sc. Thesis University of South Florida, 2008.
- بور نیز با مقادیر مختلف C درون و یا حول فصل مشترک  $CeO_2$  با  $B_4C$  در کامپوزیت تشکیل شده و باعث بهبود خواص مکانیکی کامپوزیت می‌شوند.
- ۲- افزودن  $CeO_2$  آهنگ سینتر را نسبت به آنچه که برای  $La_2O_3$  است، بیشتر افزایش می‌دهد. در نتیجه سختی نمونه‌های  $CeO_2$  -  $B_4C$  از سختی نمونه‌های  $La_2O_3$  -  $B_4C$  تولید شده بیشتر می‌باشد.
- ۳- سینترپذیری کاربرد بور با استفاده از افزودنی  $Al_2O_3$  به طور قابل ملاحظه‌ای افزایش می‌یابد که علت آن افزایش جریان پذیری عناصر در اثر حضور  $Al_2O_3$  در نزدیکی دمای ذوب یا واکنش‌های انجام یافته در مرز دانه‌ها است.
- ۴- با افزودن  $ZrO_2$  به  $B_4C$ ، سینترپذیری و خواص مکانیکی  $B_4C$  افزایش پیدا می‌کند. با افزایش مقدار  $ZrO_2$ ، چقرمگی می‌یابد که این موضوع مربوط به مقدار کمتر تخلخل، دانسیته بالا و هم چنین حضور فاز  $ZrB_2$  در ریزساختار است.
- ۵- مطالعه تاثیر افزودن Ti و  $TiO_2$  روی خواص سینترپذیری  $B_4C$ ، نشان می‌دهد  $TiB_2$  در هر دو حالت تشکیل می‌شود. در واقع کربن موجود درون سیستم به عنوان عامل احیاء کننده عمل کرده و  $TiO_2$  موجود در سیستم پس از احیاء به  $TiB_2$  تبدیل می‌شود.

#### ۴- مراجع

- [1] L. Shi, et al., "A low temperature synthesis of crystalline  $B_4C$  ultrafine powders", Solid state communications, Vol. 128, pp. 5-7, 2003.
- [2] B. V. S. subba Rao et al., "Synthesis of High Purity Boron Carbide Powder", Ceramic Powders for High-tech Applications, John Wiley and sons Pub, New York, 2004.
- [3] F. Thévenot, "Boron carbide—a comprehensive review", European Ceramic Society, Vol. 6, pp. 205-225, 1990.
- [4] Sinha, T. Mahata, & B. P. Sharma, "Carbothermal route for preparation of boron carbide powder from boric acid–citric acid gel precursor", nuclear materials, Vol. 301, pp. 165-169, 2002.

- Eng. Mater., Vol. 352, pp. 207–212, 2007.
- [28] M. Zhang, W. Zhang, L. Gao & Y. Zhang, “Fabrication and Microstructure of B<sub>4</sub>C Matrix composites by Hot-Pressing Sinter”, *Advanced Materials Research*, pp. 326-329 & 368-373, 2012.
- [29] D. C. Halverson, A. J. Pyzik & I. A. Aksay, “Processing and Microstructural Characterization of B<sub>4</sub>C-Al Cermets”, *Ceram. Eng. and Sci. Pro.*, Vol. 6, 1985.
- [30] N. Tuncer, B. Tasdelen & G. Arslan, “Effect of passivation and precipitation hardening on processing and mechanical properties of B<sub>4</sub>C–Al composites”, *Ceram. Int.*, Vol. 37, pp. 2861–2867, 2011.
- [31] M. Mashhadi, E. Taheri-Nassaj & V. M. Sglavo, “Pressureless sintering of boron carbide”, *Ceram. Int.*, Vol. 36, pp. 151–159, 2010.
- [32] S. Lee & S. Kang, “Low-temperature processing of B<sub>4</sub>C–Al composites via infiltration technique”, *Mat. Chem. and Phys.*, Vol. 67, pp. 249–255, 2001.
- [33] G. Wen, et al., “Processing of in situ toughened BWC composites by reaction hot pressing of B<sub>4</sub>C and WC”, *Scripta materialia*, Vol. 43, pp. 853-857, 2000.
- [34] S. S. OrdanĖyan, A. A. Boldin & E. V. Prilutskii, “Phase Relations in the B<sub>4</sub>C–W<sub>2</sub>B<sub>5</sub> System”, *Zh. Prikl. Khim. (S.-Peterburg)*, Vol. 73, pp. 2042-2044, 2000.
- [35] D. D. Radev, Z. T. Zakhariev & M. A. Marinitch, “Corrosion resistance of B<sub>4</sub>C–Me<sub>x</sub>B<sub>y</sub> composite materials”, *alloys and compounds*, Vol. 196, pp. 93-96, 1993.
- [36] S. Sigl, “Processing and mechanical properties of boron carbide sintered with TiC”, *European Ceramic Society*, Vol. 18, pp. 1521-1529, 1998.
- [37] H. M. Greenhouse, E. O. Accountius & H. H. Sisler, “High-temperature Reactions in the System Titanium Carbide–Boron Carbide1”, *American Chemical Society*, Vol. 73, pp. 5086-5087, 1951.
- [38] obayashi, et al., “Formation and oxidation resistance of the coating formed on carbon material composed of B<sub>4</sub>C–SiC powders”, *Carbon*, Vol. 33, pp. 397-403, 1995.
- [17] M. Aizenshtein, I. Mizrahi, N. Froumin, S. Hayun, M. P. Dariel & N. Frage: “Interface interaction in the B<sub>4</sub>C/(Fe–B–C) system”, *Mater. Sci. Eng*, Vol. 495, pp. 70–74, 2008.
- [18] Mizrahi, A. Raviv, H. Dilman, M. Aizenshtein, M. P. Dariel & N. Frage, “The effect of Fe addition on processing and mechanical properties of reaction infiltrated boron carbide-based composites”, *Mater. Sci.*, Vol. 42, pp. 6923–6928, 2007.
- [19] N. Frage, S. Hayun, S. Kalabukhov & M. P. Dariel, “The effect of fe addition on the densification of B<sub>4</sub>C Powder by spark plasma sintering”, *Powder Met. and Met. Ceram*, Vol. 46, pp. 11-12, 2007.
- [20] Q. C. Jiang, et al., “Fabrication of B<sub>4</sub>C particulate reinforced magnesium matrix composite by powder metallurgy”, *alloys and compounds*, Vol. 386, pp. 7-181, 2005.
- [21] P. Mogilevsky, et al., “Reactive formation of coatings at boron carbide interface with Ti and Cr powders”, *European Ceramic Society*, Vol. 15, pp. 527-535, 1995.
- [22] S. Ranganath, M. Vijayakumar & J. Subrahmanyam, “Combustion-assisted synthesis of Ti–TiB–TiC composite via the casting route”, *Materials Science and Engineering*, Vol. 149A, pp. 253-257, 1992.
- [23] F. Ye, Zh. Hou, H. Zhang & L. Liu, “Densification and Mechanical Properties of Spark Plasma Sintered B<sub>4</sub>C with Si as a Sintering Aid”, *Am. Ceram. Soc.*, Vol. 93, pp. 2956-2959, 2010.
- [24] M. Cocuzza, “Development of silicon and silicon carbide-based micro-electrometromechanical systems”, *Ph. D. Thesis University of Politecnico di Torino, Torino*, 2010.
- [25] R. Telle & G. Petzow, “Reaction Sintering of Boron Carbide (B<sub>4</sub>C) with Silicon and Titanium”, *Horiz. Powd. Metall., Proc. Int. Powd. Metall. Conf. Exhib*, Vol. 2, pp. 1155-1158, 1986.
- [26] M. Taylor, N. Falls & R. J. Palicka, “Dense carbide composite for armor and abrasives”, *US patent*, No. 3, pp. 765-300, 1973.
- [27] Z. F. Chen, Y. C. Su & Y. B. Cheng, “Formation and sintering mechanisms of reaction bonded silicon carbide–boron carbide composites”, *Key*

- 1245-53, 1991.
- [45] S. Sigle & H. J. Kleebe, "Microcracking in B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> Composites", Am. Ceram. Soc., Vol. 78, pp. 2374-2380, 1995.
- [46] L. S. Sigle & K. Schewetz, "B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> Composite with Improved Fracture Resistance", Int. Symp. Boron and Related Compounds, Tsukuba, Vol. 10, pp. 224-225, 1994.
- [47] L. S. Sigle, "Microcrack Toughening in Brittle Materials Containing Weak and Strong Interface", Acta. Metallurgica, Vol. 44, pp. 9, 1996.
- [48] J. Liu & P. D. Ownby, "Boron Carbide Reinforced Alumina Composites", Am. Ceram. Soc., Vol. 74, pp. 674-679, 1991.
- [49] V. V. Shorokhod, M. D. Vlajic & V. D. Kristic, "Pressureless Sintering of B<sub>4</sub>C - TiB<sub>2</sub> Ceramic Composites", Materials Science Forum, Vol. 282-283, pp. 219-224, 1998.
- [50] S. Yamadaa, K. Hiraob, Y. Yamauchib & S. Kanzakib, "High Strength B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> Composites Fabricated by Reaction Hot-pressing", Eur. Ceram. Soc., Vol. 23, pp. 1123-1130, 2003.
- [39] G. Itaru, T. Akashi & T. Goto, "Characterization of directionally solidified B<sub>4</sub>C-SiC composites prepared by a Floating Zone method", Materials Transactions, Vol. 43, pp. 2309-2315, 2002.
- [40] R. Doh-Hyung, et al., "Oxidation behaviour and strength of B<sub>4</sub>C-30wt%SiC composite materials", materials science, Vol. 30, pp. 3897-3902, 1995.
- [41] H. W. Kim, Y. H. Koh & H. E. kim, "Densification and Mechanical Properties of B<sub>4</sub>C with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as a Sintering Additives", Ceram. Soc., Vol. 83, pp. 2363-65, 2000.
- [42] Sh. Sun, T. Sakamoto, K. Nakai, H. Kurishita, S. Kobayashi, J. Y. Xu, H. Cao, B. Gao, X. Bian, W. Wua, G. F. Tu & S. Matsuda, "Microstructures and mechanical properties in B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub> ceramics", Nuclear Materials, Vol. 417, pp. 663-667, 2011.
- [43] T. Sakamoto, Sh. Ch. Sun, T. Furuno, M. Kajioka, K. Nakai, H. Kurishita, S. Kobayashi, W. Y. Wub, G. F. Tu & S. Matsuda, "Microstructural analyses of B<sub>4</sub>C-CeO<sub>2</sub> and B<sub>4</sub>C-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramics", Nuclear Materials, Vol. 417, pp. 659-662, 2011.
- [44] J. Lin & P. D. Ownby, "Physical Properties of Alumina-Boron Carbide Whisker/Particle Composite", Ceram. Eng. Sci. Proc., Vol. 12, pp.

## ۵ - پی نوشت

- [1] m\_shakoori66@yahoo.com  
 [2] minasaeedi85@gmail.com  
 [3] baharvande@yahoo.com  
 [4] Sakamoto  
 [5] Kim  
 [6] Sigle  
 [7] Shorokhod