

مروری بر تاثیر کمک سینترهای اکسیدی بر رفتار سینترپذیری کامپوزیت‌های کاربید بور (B₄C)

مهدی شکوری دیسفانی^۱، مینا سعیدی حیدری^{۲*}، حمید رضا بهاروندی^۳

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.

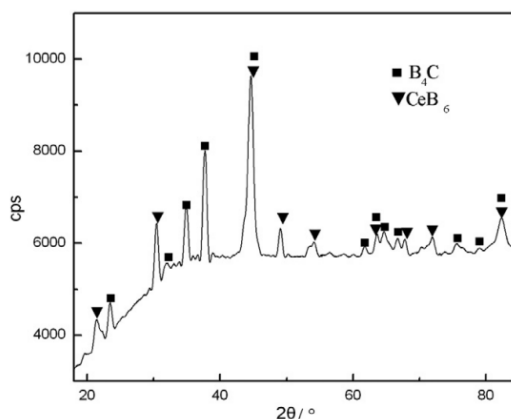
۲- اثر افزودن مواد مختلف بر رفتار سینتر و خواص

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.

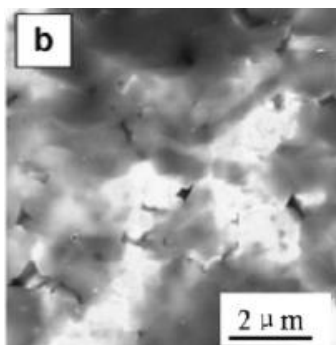


شکل (۱): الگوی XRD، B_4C و ۴ درصد وزنی CeO_2 بعد از پرس گرم در ۱۹۵۰ °C [۴۲].

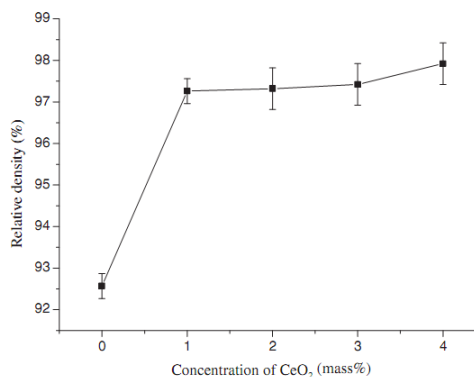
رابطه بین دانسیته نسبی و غلظت CeO_2 در شکل ۲ نشان داده شده است.

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, 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 B₄C بعد از پرس گرم در ۱۹۵۰ درجه سانتی گراد (a) سرامیک B₄C و (b) سرامیک کامپوزیتی B₄C با افزودن CeO₂ (۴ درصد وزنی) [۴۲].

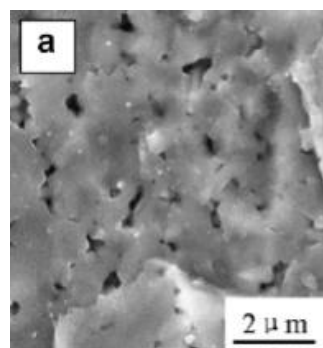


شکل (۲): رفتار متراکم شدن B₄C با افزودن CeO₂ بعد از پرس گرم در ۱۹۵۰ °C [۴۲].

شکل ۴، تغییرات سختی ویکرز کامپوزیت B₄C - CeO₂ را با افزایش میزان CeO₂ نشان می‌دهد. سختی کامپوزیت CeO₂ - B₄C با افزایش مقدار CeO₂ زیاد می‌شود. معمولاً سختی B₄C ۲۹-۴۶ Gpa و سختی CeB₆ کمتر از این مقدار است. بنابراین باید سختی کامپوزیت B₄C - CeB₆ کمتر از B₄C باشد. اما در واقع سختی کامپوزیت B₄C - CeB₆ به میزان زیادی از B₄C 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 B₄C وجود دارند. اما چنانچه مقدار CeO₂ افزایش یابد، دانسیته سرامیک B₄C به صورتیکه در شکل ۲ و شکل ۳-b نشان داده شده است، زیاد می‌شود. علاوه بر این CeB₆ از رشد دانه در کامپوزیت جلوگیری کرده و ذرات را ریز و کوچک نگه می‌دارد. بنابراین سختی ویکرز سرامیک‌های B₄C با CeO₂ به صورتیکه در شکل ۴-a نشان داده شده، زیاد می‌شود. شکل ۴-b، تاثیر افزودنی CeO₂ را بر استحکام خمشی کامپوزیت CeO₂ - B₄C نشان می‌دهد. استحکام خمشی با افزایش غلظت CeO₂ 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 CeB₆ می‌باشد [۴۲].

شکل ۴-c، تغییرات چقرمگی شکست را با غلظت CeO₂ نشان می‌دهد. شیب چقرمگی شکست نیز مشابه استحکام خمشی

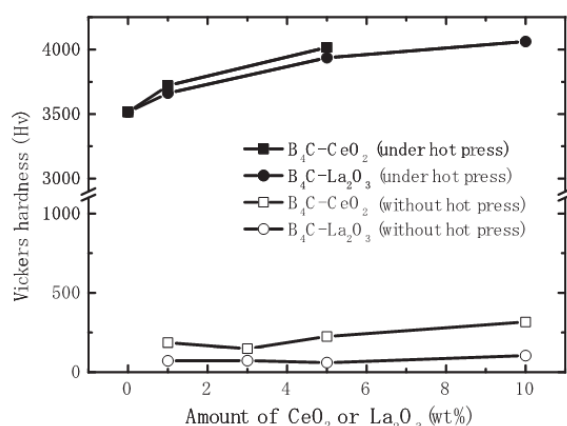
همانطور که مشاهده می‌شود دانسیته B₄C پرس گرم شده با تنش ۲۰ Mpa در ۱۹۵۰ درجه سانتی گراد کم است (۹۲/۵۷ درصد) و با افزودن CeO₂، دانسیته نسبی به شدت افزایش یافته است. علاوه بر این، دانسیته نسبی کامپوزیت به تدریج با افزایش غلظت CeO₂ زیاد می‌شود. هنگامی که غلظت CeO₂ به بالای ۴ درصد وزنی می‌رسد، دانسیته نسبی ۹۷/۹۲ درصد به دست می‌آید. این شکل نشان می‌دهد که آهنگ متراکم شدن (افزایش دانسیته) سرامیک کامپوزیتی پایه B₄C متأثر از غلظت CeO₂ است [۴۲]. در شکل ۳ مشاهده می‌شود که میزان تخلخل سرامیک‌های پایه B₄C با افزودنی CeO₂ در مقایسه با سرامیک B₄C کاهش یافته است که به علت پر شدن فضاهای میانی بین ذرات B₄C توسط CeB₆ است [۴۲].



۲-۲- مقایسه اثر افزودن CeO_2 و La_2O_3 بر رفتار سینتر و

خواص B_4C

ساکاموتو^۲ و همکارانش [۴۳] تاثیر افزودن CeO_2 و La_2O_3 را بر ریزساختار و خواص مکانیکی B_4C بررسی کرده‌اند. شکل ۵ میکروسختی ویکرز نمونه‌های پرس گرم شده و بدون پرس گرم را نشان می‌دهد.

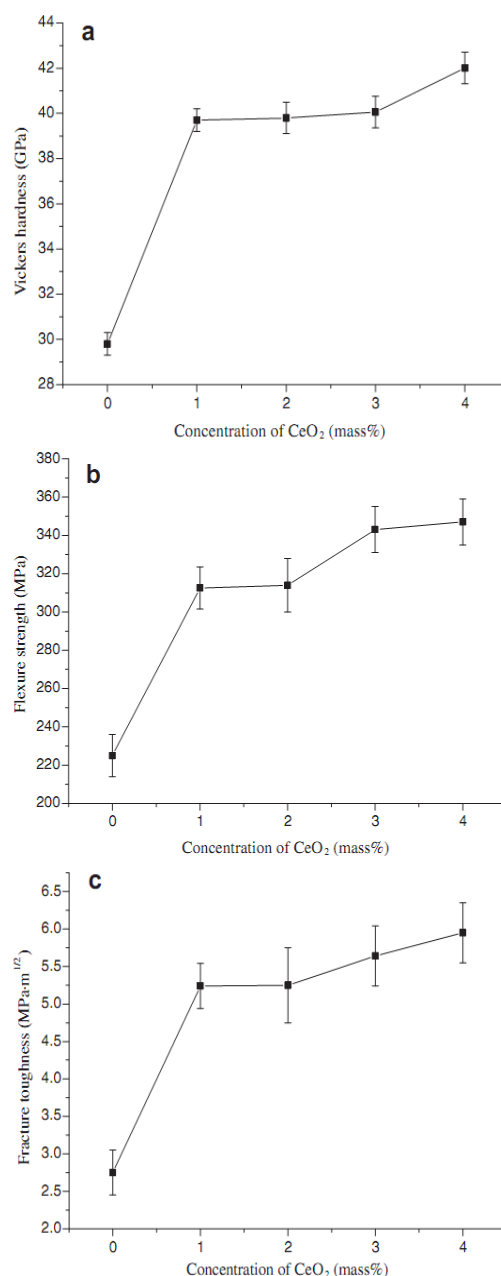


شکل (۵): میکروسختی ویکرز سرامیک‌های $\text{B}_4\text{C}-\text{La}_2\text{O}_3$ و $\text{B}_4\text{C}-\text{CeO}_2$ [۴۳].

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 CeO_2 و La_2O_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 CeO_2 کاهش می‌یابد. این نتایج کاملاً مطابق با افزایش سختی از طریق افزایش CeO_2 است [۴۳].

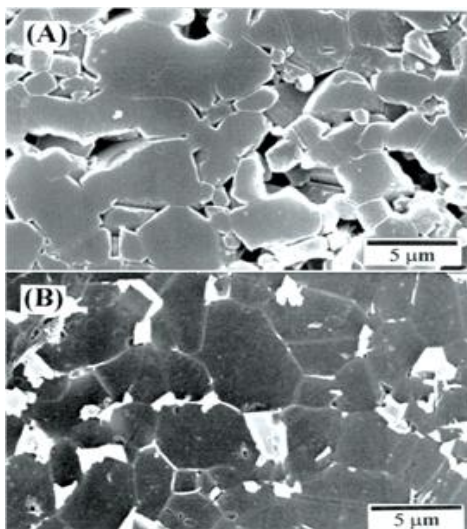
می‌باشد. با افزودن CeO_2 چقرمگی شکست به طور ناگهانی افزایش یافته و همچنین به تدریج با بالا رفتن غلظت تا ۴ درصد وزنی CeO_2 ، ادامه می‌یابد [۴۲].



شکل (۴): خواص مکانیکی کامپوزیت B_4C با افزودن CeO_2 بعد از پرس گرم در ۱۹۵۰ درجه سانتی‌گراد، (a) سختی ویکرز (b) استحکام خمشی و (c) چقرمگی شکست [۴۲].

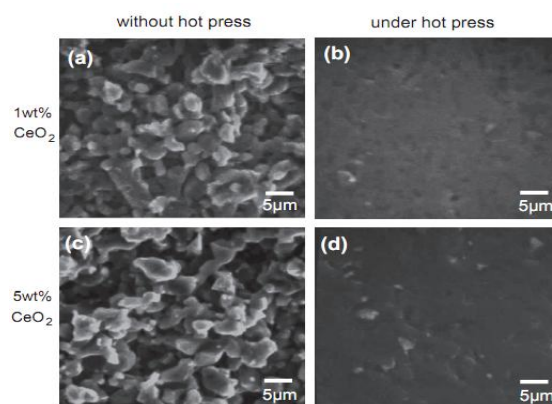
سینترپذیری کاربردبور با استفاده از افزودنی Al_2O_3 به طور قابل ملاحظه ای افزایش می یابد که علت آن افزایش جریان پذیری عناصر در اثر حضور Al_2O_3 در نزدیکی دمای ذوب یا واکنش های انجام یافته در مرزخانه ها است. همراه با افزایش سینترپذیری و در نتیجه متراکم شدن، خواص مکانیکی از قبیل سختی، مدول الاستیک و تافنس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

کیم^۵ 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، دانسته 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].

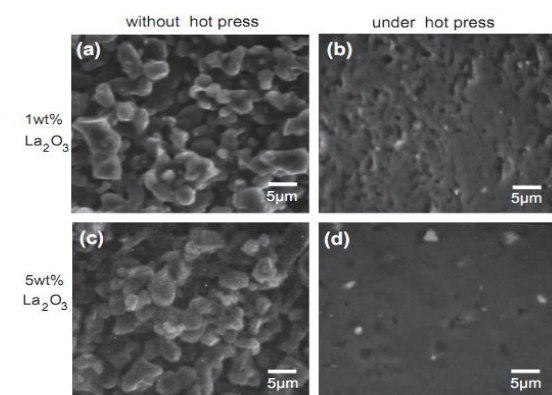


شکل (۸): تاثیر افزایش آلومینا بر ریزساختار کامپوزیت B_4C (A) و B_4C (B) می شود [۴۱].
[۴۵] $B_4C-Al_2O_3$

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. تداخل 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].



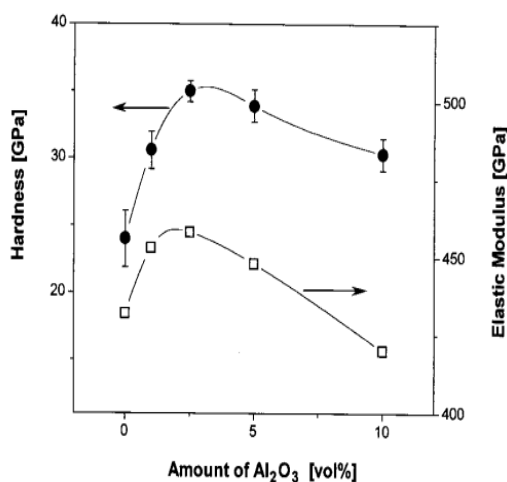
شکل (۶): تصاویر SEM نمونه های B_4C با ۱ و ۵ درصد وزنی CeO_2 تحت پرس گرم و بدون پرس گرم [۴۳].



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

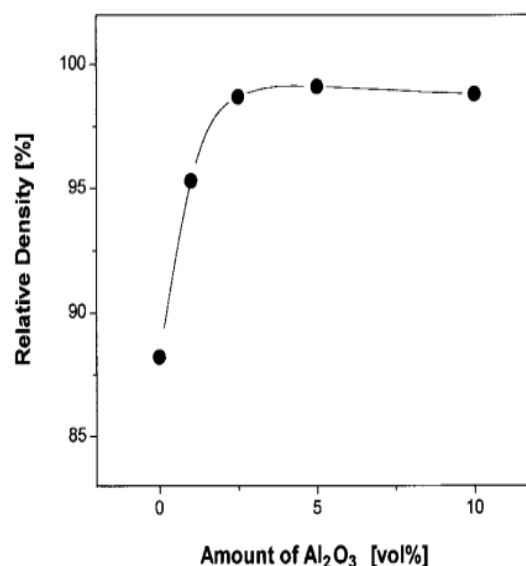
افزودنی دیگری که به عنوان کمک سینتر جهت بهبود خواص سینتر B_4C مورد استفاده قرار گرفته است، Al_2O_3 می باشد.



شکل (۱۰): تغییرات ریزسختی و یکرز و مدول الاستیک قطعات سینتر شده کاربید بور با پرس گرم در دمای ۲۰۰۰°C برای ۱ ساعت بر حسب تابعی از مقدار Al₂O₃ [۴۵].

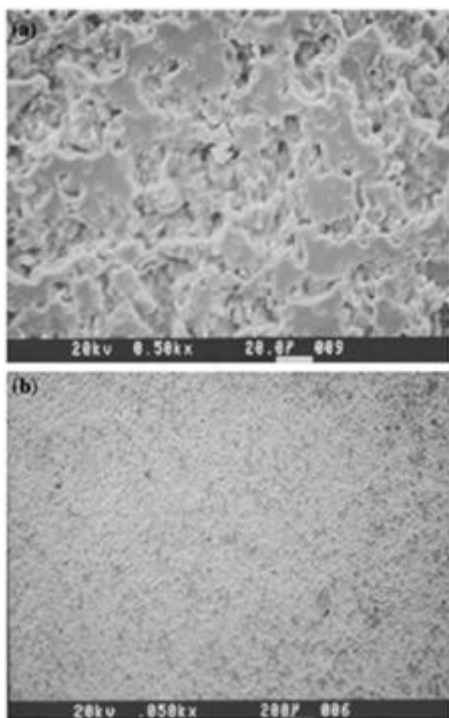
وجود تخلخل و حفرات اثر تعیین کننده‌ای بر سختی و مدول الاستیک دارند. کاهش خواص برای مقادیر بیش از ۲/۵ درصد حجمی از Al₂O₃ بر اساس نظر این محققین به قانون اختلاط فازها نسبت داده می‌شود که با افزایش درصد Al₂O₃ که سختی و مدول الاستیک کمتری دارد، خواص مذکور کاهش می‌یابند. عدم تطابق ضریب انبساط حرارتی آلومینا با B₄C 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^۱ [۴۷ - ۴۸] تاثیر زیادی بر کاهش سختی و مدول الاستیک دارد. افزودن Al₂O₃ اثرات مشابهی بر چقرمگی شکست و استحکام خمشی تا ۲/۵ درصد حجمی دارد. با افزایش ۲/۵ درصد حجمی خمشی از Al₂O₃، استحکام خمشی به ۵۵۰MPa رسیده که ۲۰۰MPa بیش از B₄C 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 Al₂O₃ در شکل ۹ نمایش داده شده است. همانگونه که مشاهده می‌شود با افزایش مقدار ناچیزی از Al₂O₃، 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 Al₂O₃ دانسیته تغییر چندانی نمی‌کند [۴۵].

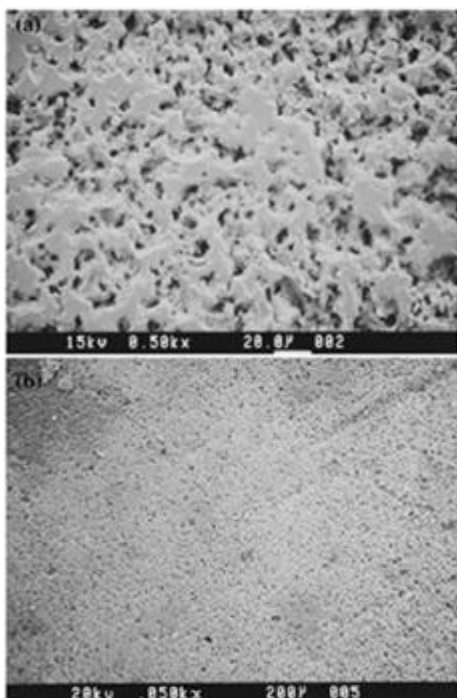


شکل (۹): تغییرات دانسیته نسبی قطعات سینتر شده کاربید بور با پرس گرم در دمای ۲۰۰۰°C برای ۱ ساعت بر حسب تابعی از مقدار Al₂O₃ [۴۵].

با افزایش دانسیته خواص مکانیکی نیز بهبود می‌یابد. اثر افزایش Al₂O₃ بر سختی و مدول الاستیک کاربید بور در شکل ۱۰ مشخص و مشهود می‌باشد که با افزودن ۲/۵ درصد Al₂O₃، هر دو خاصیت مذکور افزایش یافته و سپس کاهش می‌یابد. سختی از ۲۴GPa به ۳۵GPa برای مقادیر ۲/۵ درصد حجمی از Al₂O₃ 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 1h (a) بدون زیر کونیا B_4C 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 1h (a) بدون زیر کونیا B_4C همراه با 30% درصد وزنی $(\text{ZrO}_2 - 3\% \text{mol Y}_2\text{O}_3)$ [۷].

چقرمگی شکست با افزایش 10% درصد حجمی Al_2O_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 Al_2O_3 منجر به پدیده انحراف ترک یا حتی تولید ریزترک هایی شده که چقرمگی را بهبود می بخشد.

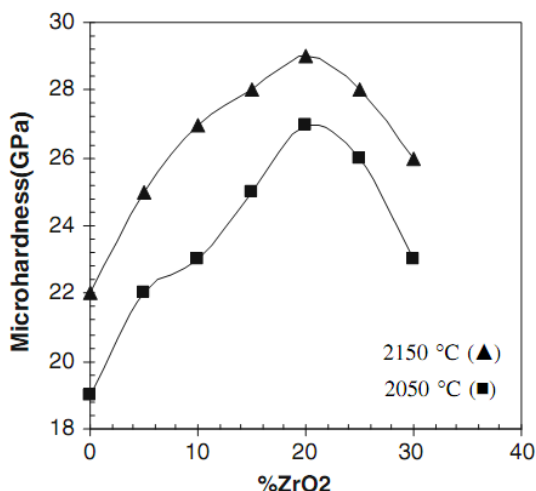
در کار تحقیقاتی دیگری از ویسکرهای آلومینایی به عنوان فاز ثانویه استفاده شده است. نتایج ارائه شده بیانگر تاثیر مفید این مواد بر خواص کامپوزیت حاصل می باشد [۴۴ و ۴۸].

۴-۲- اثر ZrO_2 بر رفتار سینتر و خواص B_4C

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.

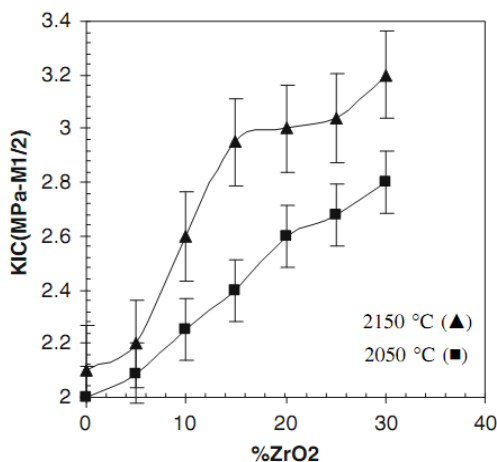
شکل ۱۱ میکروگراف های SEM را از نمونه های دارای صفر تا 30% درصد وزنی ZrO_2 که در 2050°C به مدت یک ساعت سینتر شده اند، نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود با افزایش ZrO_2 نه تنها اندازه ذرات کاهش می یابد بلکه میزان تخلخل ها نیز کم می شود.

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.

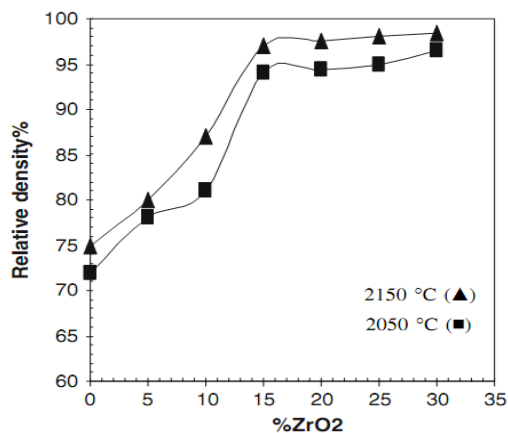


شکل (۱۵): تاثیر افزودن ZrO_2 بر روی چقرمگی شکست نمونه‌های سینتر شده در دماهای مختلف [۷].

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 دانسیته‌ی 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^۷ 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.

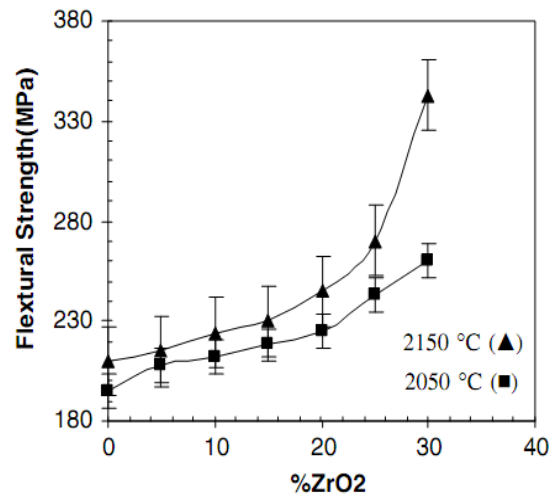
بر اساس گزارش این محققین با افزایش دمای سینتر از $1800^\circ C$ تا $2100^\circ C$ ، دانسیته متناسب با دما افزایش و با افزایش درصد TiB_2 دانسیته نسبی کاهش می یابد. براساس نظر این محققین، کاهش دانسیته ناشی از کاهش کربن موجود در ساختار B_4C می باشد. این تفاوت ها در دمای $1800^\circ C$ زیاد بوده ولی با افزایش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

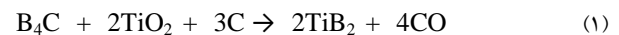
تأثیر افزودن ZrO_2 بر استحکام خمشی نمونه ها نیز در شکل ۱۶ نشان داده شده که در این جا نیز افزایش در استحکام خمشی بعنوان تابعی از درصد ZrO_2 رخ می دهد و سهم چنین پدیده ای مشابه به آنچه که برای چقرمگی است، مشاهده می شود [۷].



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 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 B₄C 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 B₄C-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 B₄C–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 B₄C–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 B₄C and WC”, *Scripta materialia*, Vol. 43, pp. 853-857, 2000.
- [34] S. S. OrdanĖyan, A. A. Boldin & E. V. Prilutskii, “Phase Relations in the B₄C–W₂B₅ System”, *Zh. Prikl. Khim. (S.-Peterburg)*, Vol. 73, pp. 2042-2044, 2000.
- [35] D. D. Radev, Z. T. Zakhariiev & M. A. Marinitch, “Corrosion resistance of B₄C–Me_xB_y 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 B₄C–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 B₄C/(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 B₄C Powder by spark plasma sintering”, *Powder Met. and Met. Ceram*, Vol. 46, pp. 11-12, 2007.
- [20] Q. C. Jiang, et al., “Fabrication of B₄C 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 B₄C 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 (B₄C) 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 B₄C-TiB₂ Composites", Am. Ceram. Soc., Vol. 78, pp. 2374-2380, 1995.
- [46] L. S. Sigle & K. Schewetz, "B₄C-TiB₂ 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 B₄C - TiB₂ Ceramic Composites", Materials Science Forum, Vol. 282-283, pp. 219-224, 1998.
- [50] S. Yamadaa, K. Hiraob, Y. Yamauchib & S. Kanzakib, "High Strength B₄C-TiB₂ 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 B₄C-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 B₄C-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 B₄C with Al₂O₃ as a Sintering Addetives", 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 B₄C-CeO₂ 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 B₄C-CeO₂ and B₄C-La₂O₃ 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] baharvandee@yahoo.com
 [4] Sakamoto
 [5] Kim
 [6] Sigle
 [7] Shorokhod