

## مقایسه تاثیر دمای سینتر بر سنتز و خواص نانوکامپوزیت های $B_4C-TiB_2$ به روش های سل ژل و درجا

مینا سعیدی حیدری<sup>۱\*</sup>، حمیدرضا بهاروندی<sup>۲</sup>

۱- دانشجوی دکتری، مجتمع مواد و فناوری های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

۲- دانشیار، مجتمع مواد و فناوری های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

\*مسئول مکاتبات: minasaeedi85@gmail.com

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۱/۱۹، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۸/۰۵/۱۵)

**چکیده:** هدف از این تحقیق بررسی تاثیر دمای سینتر بر سنتز و خواص نانوکامپوزیت های  $B_4C-TiB_2$  به روش های سل ژل و سنتز درجا جهت دستیابی به نمونه هایی با ۱۰ درصد وزنی نانو ذرات  $TiB_2$  با استفاده از سینتر بدون فشار است. بر این اساس مواد اولیه  $B_4C$  و تیتانیوم تترا ایزوپروپوکساید (TTIP) برای سنتز  $B_4C-TiB_2$  به روش سل ژل و پودرهای  $TiO_2$ ، کربن و  $B_4C$  برای سنتز  $B_4C-TiB_2$  به روش درجا مورد استفاده قرار گرفتند. سینتر نمونه ها در دماهای ۲۱۰۰، ۲۱۷۵ و ۲۲۵۰ درجه سانتی گراد در اتمسفر آرگون و به مدت ۱/۵ ساعت انجام شد. سپس آنالیزهای XRD و FESEM و آزمون های تعیین دانسیته و میکروسختی سنجی انجام گرفت. نتایج نشان دهنده این است که دانسیته نسبی و میکروسختی کاربید بور با استفاده از تشکیل  $TiB_2$  به وسیله هر دو روش سل ژل و سنتز درجا بهبود یافته است و مقادیر به دست آمده از روش سل ژل بیشتر از روش سنتز درجا می باشد. دانسیته نسبی برای نمونه های  $B_4C-TiB_2$  حاصل از روش سل ژل در دماهای ۲۱۰۰، ۲۱۷۵ و ۲۲۵۰ درجه سانتی گراد به ترتیب به میزان ۷۳/۶۳، ۸۱/۶۷ و ۹۲/۰۳ درصد و برای نمونه های  $B_4C-TiB_2$  حاصل از روش درجا به ترتیب به میزان ۷۱/۴۹، ۷۸/۶۶ و ۹۰/۰۷ به دست آمده است. همچنین افزایش دما از ۲۱۰۰ °C درجه سانتی گراد به ۲۲۵۰ °C سبب بهبود تراکم پذیری و در نتیجه افزایش دانسیته نسبی و میکروسختی نانو کامپوزیت های  $B_4C-TiB_2$  در هر دو روش شده است.

### واژه های کلیدی:

نانوکامپوزیت  $B_4C-TiB_2$ ، سل ژل، سنتز درجا و سینتر بدون فشار.

### ۱- مقدمه

به عنوان جاذب نوترون، میله های کنترل، مواد محافظ و آشکارسازهای نوترونی به علت قابلیت جذب نوترون استفاده می شود [۷]. اگرچه که سرامیک های  $B_4C$  دارای کاربردهای بالقوه فراوانی هستند، با این حال سینتر پذیری ضعیف و چقرمگی شکست پایین مانع استفاده از کاربید بور می شود [۸-۹]. علاوه بر این  $B_4C$  به علت مقاومت الکتریکی بالا، با استفاده از ماشین کاری تخلیه الکتریکی (EDM) به سختی ماشین کاری

کاربید بور ( $B_4C$ ) به علت سختی و یک مرکز بالا، چگالی نسبتاً کم ( $2/52 \text{ g/cm}^3$ ) و مدول الاستیک بالا ( $\sim 440 \text{ GPa}$ ) به عنوان یکی از سرامیک های ساختاری پیشرفته توجه زیادی را به خود جلب نموده است [۱-۴]. با توجه به این خواص فیزیکی عالی،  $B_4C$  به طور گسترده ای به عنوان قطعات مقاوم در برابر سایش، ابزار برش، نازل های سند بلاست و همچنین زره های سبک سرامیکی استفاده می شود [۵-۶]. علاوه بر این از کاربید بور

تأثیر نانو ذرات دی اکسید تیتانیوم بر سینترپذیری و خواص کاربید بور به روش سینتر بدون فشار بررسی‌های کمی صورت گرفته است و نیز مقایسه روش واکنش درجای  $TiO_2$ ، کربن و  $B_4C$  و سلژل، در این مقاله تأثیر دمای سینتر بر سنتز و خواص نانوکامپوزیت‌های  $B_4C-TiB_2$  به روش‌های سلژل و درجا مورد بررسی قرار گرفته است.

## ۲- مواد و روش انجام تحقیق

### ۲-۱- مواد اولیه

مواد اولیه مورد نیاز جهت انجام تحقیق شامل پودرهای کاربید بور و تیتانیوم تترا ایزوپروپوکساید (TTIP) برای سنتز نانوکامپوزیت‌های  $B_4C-TiB_2$  به روش سلژل و پودرهای کاربید بور، دی اکسید تیتانیوم و کربن برای سنتز نانوکامپوزیت‌های  $B_4C-TiB_2$  به روش درجا می‌باشد. پودر کاربید بور ( $B_4C$ ) مورد استفاده در تحقیق از شرکت Chengdu Rong Feng تهیه شده است و جدول (۱) ترکیب شیمیایی مواد موجود در این پودر را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود پودر کاربید بور اولیه شامل  $B_4C$ ،  $B_2O_3$  و کربن آزاد است.

جدول (۱): ترکیب شیمیایی پودر کاربید بور اولیه

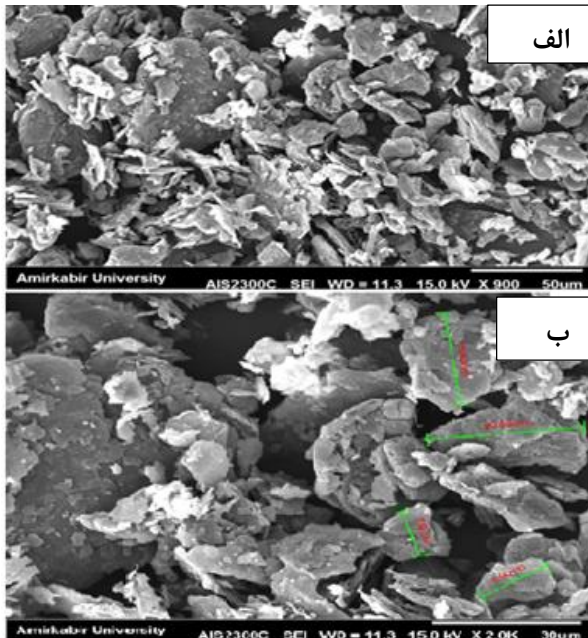
درصد وزنی	ترکیب شیمیایی
۷۷/۱	کل بور
۲۰/۳	کل کربن
۳/۹۶	کربن آزاد
۱/۷	$B_2O_3$
۹۷/۴	C+B

تصویر SEM پودر کاربید بور در شکل (۱) نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود محدوده‌ای از اندازه ذرات نانو کاربید بور در تصویر دیده می‌شود که به شکل‌های نامنظم هستند. متوسط اندازه ذرات این پودر حدود ۳۰۰ nm است. عنصر تیتانیوم مورد نیاز جهت سنتز نانو ذرات  $TiB_2$  به روش

می‌شود [۱۰-۱۱]. در نتیجه افزایش سینترپذیری و خواص مکانیکی و ماشین کاری کاربید بور اهمیت بسیاری دارد.

امروزه روش‌های مختلفی برای افزایش سینترپذیری و بهبود خواص کاربید بور به کار گرفته شده‌اند و در این بین روش سینتر بدون اعمال فشار نسبت به روش‌های پرس گرم، سینتر جرقه پلاسما و نفوذ دهی، نسبتاً ساده و کم هزینه بوده و امکان ساخت قطعات بزرگ و پیچیده را دارد [۱۲-۱۳]. با این حال به علت دماهای بالای سینتر کاربید بور، نیاز به تجهیزات دما بالا افزایش می‌یابد. علاوه بر این خواص مکانیکی نمونه‌های حاصل از سینتر بدون فشار خیلی خوب نیست [۱]. به همین علت مواد افزودنی بسیاری به‌عنوان کمک سینترهای اکسیدی [۱۴-۱۵] و غیر اکسیدی [۱۶-۱۸] به کاربید بور افزوده شده‌اند و هر یک از آن‌ها تأثیر متفاوتی بر خواص محصول نهایی داشته‌اند. دمای سینتر، اندازه ذرات، میزان و نوع کمک سینترها عوامل مهمی هستند که بر خواص کامپوزیت‌های کاربید بور تأثیرگذار می‌باشند. کامپوزیت‌های  $B_4C-TiB_2$  چقرمگی شکست بالا، استحکام خمشی بالا، سختی بالا و مقاومت الکتریکی کمی دارند. بر این اساس  $TiB_2$  می‌تواند خواص مکانیکی و ماشین کاری  $B_4C$  را به‌عنوان یک کمک سینتر بهبود بخشد. کامپوزیت‌های  $B_4C-TiB_2$  معمولاً به روش‌های واکنش درجای  $TiO_2$ ، کربن و  $B_4C$  [۱۹-۲۱]، استفاده از پودرهای عنصری [۲۲]، استفاده از  $B_4C$  و  $TiB_2$  [۲۳-۲۴]، روش سلژل [۲۵] و نیز سینتر پودرهای TiC و بور آمورف [۲۶] تهیه شده‌اند. بر اساس نظر محققین،  $TiO_2$  در واکنش با  $B_4C$  منجر به تشکیل  $TiB_2$  در سیستم می‌شود. با انجام این واکنش ذرات ریز  $TiB_2$  با ابعاد کمتر از ۱۰۰nm در مرز دانه‌های  $B_4C$  توزیع می‌گردند. ظهور این ذرات در مرز دانه‌ها سبب بهبود فرآیند انتقال جرم بین ذرات  $B_4C$  شده و لذا دمای سینتر کاهش می‌یابد. در ادامه فرآیند رشد ذرات  $TiB_2$  باعث افزایش استحکام و چقرمگی شکست کامپوزیت می‌گردد [۲۷]. بنابراین حضور این ذرات می‌تواند اثرات بسیار مفیدی در بهبود خواص مکانیکی همراه با کاهش دمای سینتر داشته باشد. با توجه به اینکه تاکنون در خصوص

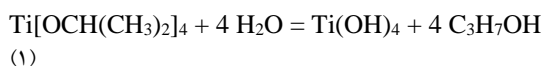
تصویر SEM مربوط به پودر گرافیت مورد استفاده با اندازه ذرات بین ۸ تا ۳۰ میکرومتر نیز در شکل (۳) نشان داده شده است.



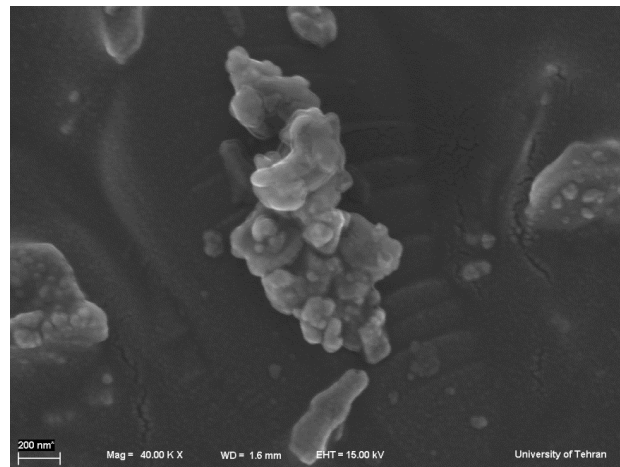
شکل (۳): تصویر SEM پودر گرافیت

## ۲-۲- روش آزمایش

فرآیند کلی سنتز نانو پودر کامپوزیتی  $B_4C-TiB_2$  به روش سل ژل به این صورت است که با مخلوط کردن TTIP و آب مقطر رقیق شده با الکل در محیط الکل حاوی پودر اولیه کاربید بور، ابتدا واکنش (۱) انجام شده و نانو ذرات هیدروکسید تیتانیوم روی سطح ذرات پودر کاربید بور اولیه تشکیل می شود. پس از خشک کردن پودر حاصل در آون با دمای حدود  $100^\circ C$ ، مرحله کلسینه کردن آن در کوره با دمای بالا انجام گرفته و در این مرحله بایستی واکنش های (۲) و (۳) به طور پی-درپی انجام گیرند که در نتیجه آن نانو ذرات  $TiB_2$  روی ذرات پودر  $B_4C$  تشکیل شوند. مجموع واکنش های (۱)، (۲) و (۳) به صورت واکنش کلی (۴) نوشته می شود.

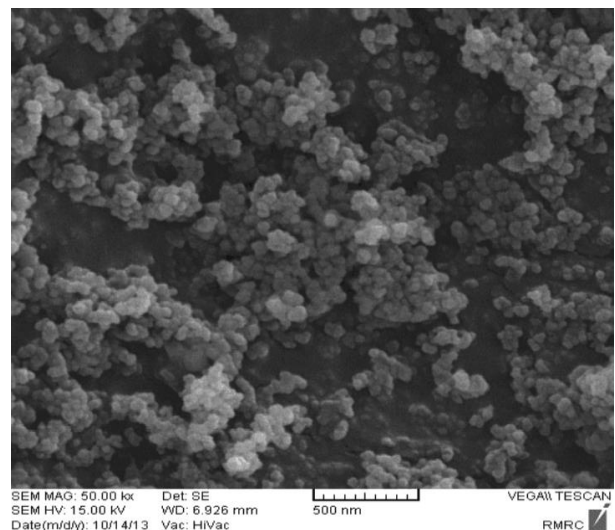


سل ژل از ماده شیمیایی تیتانیوم تترا ایزوپروپوکساید (TTIP) با فرمول شیمیایی  $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$  تأمین شد که وزن مولکولی ۲۸۴ گرم بر مول و خلوص ۹۷٪ را دارا بود و توسط شرکت مرک تولید شده است.



شکل (۱): تصویر SEM پودر  $B_4C$

نانو پودر دی اکسید تیتانیوم ( $TiO_2$ ) با ابعاد کمتر از ۸۰ nm که متعلق به شرکت آلد ریچ می باشد و خلوص آن ۹۹/۵٪ درصد است برای تهیه نانو کامپوزیت کاربید بور-دی بورید تیتانیوم به روش درجا استفاده شد. تصویر SEM این پودر در شکل (۲) آورده شده است.



شکل (۲): تصویر SEM نانو پودر  $TiO_2$

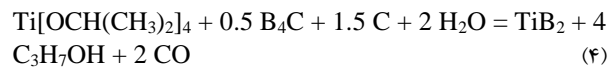
مشخص شده است که محلول آب مقطر رقیق شده با الکل بایستی به آرامی به محلول TTIP اضافه شود تا از هیدرولیز سریع آن و ایجاد ذرات درشت هیدروکسید تیتانیوم جلوگیری شود. محلول حاصل از اختلاط آب مقطر و TTIP رقیق شده در محیط الکل حاوی پودر اولیه کاربید بور به مدت ۴ ساعت روی همزن مغناطیسی به هم زده می شود تا واکنش (۱) به طور کامل انجام گیرد و ذرات هیدروکسید تیتانیوم بر روی ذرات کاربید بور تشکیل شود. سپس محلول حاصل در آون با دمای حدود ۱۰۰°C قرار گرفت تا پس از تبخیر الکل، مخلوط پودر B<sub>4</sub>C حاوی ذرات Ti(OH)<sub>4</sub> بر جای ماند. در نهایت پودر نهایی به مدت ۶۰ دقیقه در دمای ۱۲۰۰°C و با نرخ گرمایش ۱۰ °C/min در کوره تحت اتمسفر آرگون قرار گرفته و نانو پودر کامپوزیتی B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> سنتز شد.

فرایند تولید نانو کامپوزیت های B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> به روش درجا نیز به این صورت است که برای دستیابی به نمونه هایی با ۱۰ درصد وزنی نانو ذرات TiB<sub>2</sub>، از مواد اولیه TiO<sub>2</sub>، کربن و B<sub>4</sub>C بر اساس جدول (۳) استفاده شد. پس از توزین پودرها، فرایند آسیاب کاری در حضور الکل و در محفظه ای از جنس کاربید تنگستن به همراه گلوله هایی از همین جنس به مدت دو ساعت و با سرعت ۲۰۰ rpm صورت گرفت. پودرها در نهایت برای حذف الکل در دمای ۱۰۰°C قرار گرفتند.

جدول (۳): ترکیب مواد اولیه در سنتز درجای نانو کامپوزیت های B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub>

TiB <sub>2</sub>		
ترکیب نمونه های سینتر شده (wt%)		
B <sub>4</sub> C	TiO <sub>2</sub>	C
۸۴/۲۸	۱۲/۸۳	۲/۸۹

هر یک از پودرهای حاصل از فرایند سل ژل و روش درجا ابتدا تحت فشار تک محوره ۸۰ MPa قرار داده شدند. سپس سینتر نمونه ها در دماهای ۲۱۰۰، ۲۱۷۵ و ۲۲۵۰ درجه سانتی گراد در اتمسفر آرگون و به مدت ۱/۵ ساعت صورت گرفت. میزان دانسیته نمونه ها با استفاده از روش ارشمیدس و بر اساس



هدف از این تحقیق تهیه نانو پودرهای کامپوزیتی B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> با مقدار ۱۰ درصد وزنی نانو ذرات TiB<sub>2</sub> است. با توجه به استوکیومتری ترکیبات شرکت کننده در واکنش کلی (۴)، می توان مقدار اولیه پودر کاربید بور، TTIP، آب مقطر و الکل مورد استفاده جهت دستیابی به درصد مورد نظر TiB<sub>2</sub> در پودرهای کامپوزیتی را محاسبه کرد. محاسبات فوق به صورتی است که غلظت TTIP در مخلوط محلول ها برای همه نمونه ها همواره ثابت و برابر ۰/۰۵ مولار و غلظت آب مقطر در آن ها ۰/۵ مولار باشد [۲۸]. مقادیر محاسبه شده در جدول (۲) آورده شده است.

جدول (۲): محاسبات استوکیومتری ترکیبات اولیه و محصولات

B <sub>4</sub> C اولیه		TTIP اولیه			
g	mole	g	mole		
۱۰	۰/۱۸۱	۴/۴	۰/۰۱۵		
TiB <sub>2</sub> نهایی			B <sub>4</sub> C نهایی		
mole	g	wt%	mole	g	wt%
۰/۰۱۵	۱/۰۷۷	۱۰	۰/۱۷۳	۹/۵۷۲	۹۰

نحوه اختلاط ترکیبات اولیه روی همزن به طوری که پودر پس از پخت نهایی حاوی ۱۰ درصد وزنی TiB<sub>2</sub> باشد باید به این صورت باشد که ۱۰ گرم پودر B<sub>4</sub>C (۰/۱۸۱ مول)، ۴/۴ گرم مایع TTIP (۰/۰۱۵ مول)، ۳۱۰ میلی لیتر اتانول و ۳ میلی لیتر آب مقطر استفاده شود. به این منظور ابتدا دو بشر هر یک حاوی ۵ گرم پودر کاربید بور و ۱۵۵ میلی لیتر الکل تهیه شده و به طور جداگانه روی همزن های مغناطیسی به هم زده شد تا دو محلول با غلظت B<sub>4</sub>C برابر به دست آید. در حین هم زدن به یکی از آن ها ۴/۴ گرم TTIP و به دیگری ۳ میلی لیتر آب مقطر اضافه شد.

۱۲۰۰، ۲۱۷۵ و ۲۲۵۰ درجه سانتی گراد در شکل (۴) آورده شده است. همان طور که مشاهده می شود فازهای قابل مشاهده در هر سه نمودار شامل فازهای  $B_4C$ ،  $TiB_2$  و گرافیت می باشد. با افزایش دما از ۱۲۰۰ تا ۲۲۵۰ درجه سانتی گراد شدت پیک های  $TiB_2$  افزایش یافته است که به معنای کریستالیزه شدن بیشتر آن است. دیاگرام دو جزئی  $B_4C-TiB_2$  در شکل (۵) نشان داده شده است [۲۹].

همان طور که مشاهده می شود استحاله یونکتیک در دمای  $2310^{\circ}C$  رخ می دهد و قبل از این دما  $B_4C$  و  $TiB_2$  به صورت محلول جامد وجود دارند؛ بنابراین در محدوده دماهای آزمایش های این تحقیق در روش سل ژل (۲۱۰۰، ۲۱۷۵ و ۲۲۵۰ درجه سانتی گراد) تنها دو فاز  $B_4C$  و  $TiB_2$  وجود داشته و واکنش دیگری صورت نمی گیرد.

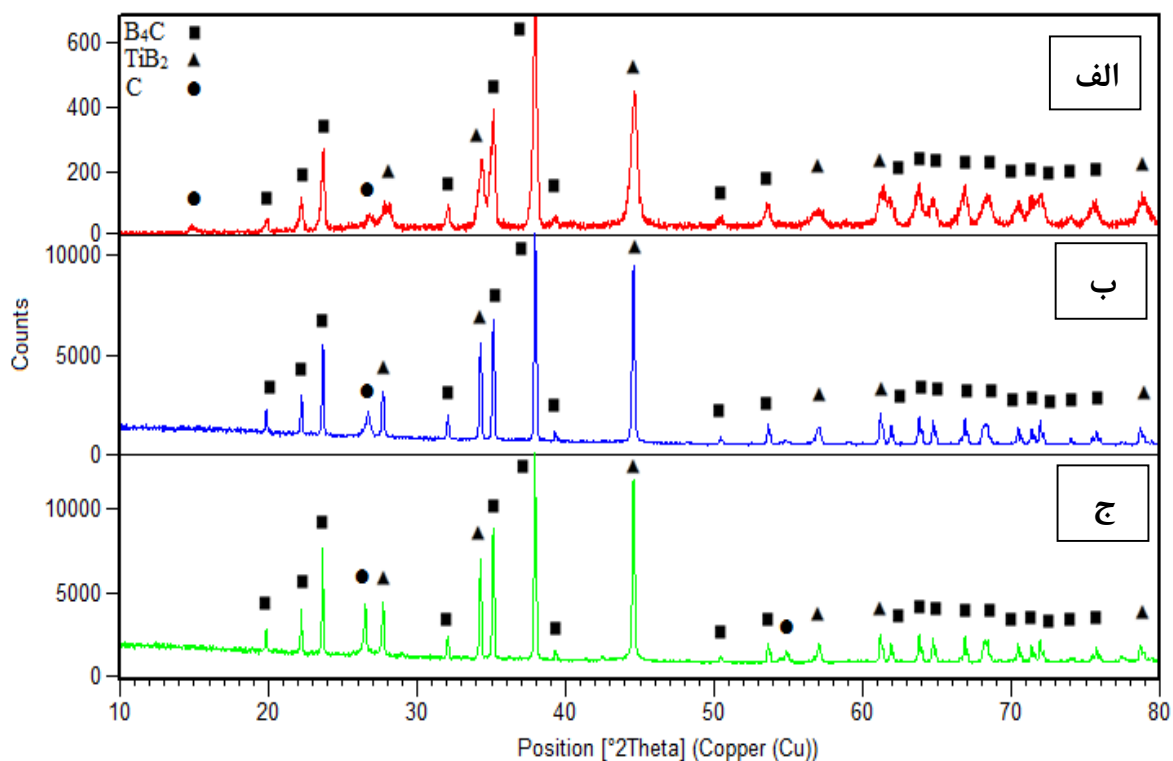
استاندارد ASTM B311 مورد بررسی قرار گرفت. میکروسختی نمونه ها نیز با استفاده از روش ویکرز و بر اساس استاندارد ASTM C1327 محاسبه شد. اندازه دانه ها با استفاده از روش انقطاع خطی و با نرم افزار MIP ساخت شرکت نهمین پردازان آسیا محاسبه گردید. همچنین به منظور بررسی فازهای تشکیل شده و ریزساختار نمونه ها به ترتیب از دستگاه پراش اشعه X (XRD, Philips, model XRG3100-PW3710) و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM, MIRA3TESCAN-XMU) استفاده شد.

### ۳- نتایج و بحث

در این بخش سینتر بدون فشار نانوکامپوزیت های  $B_4C-TiB_2$  به روش های سل ژل و درجا آورده شده است.

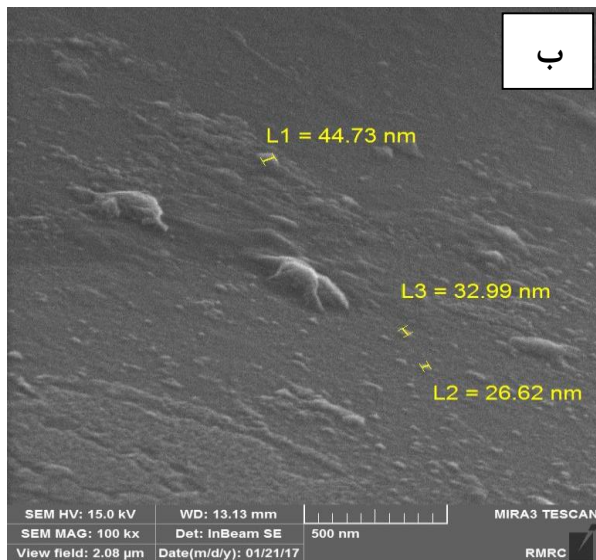
#### ۳-۱- فرایند سینتر $B_4C-TiB_2$ به روش سل ژل

آنالیز پراش اشعه X نمونه های حاصل از روش سل ژل در دماهای

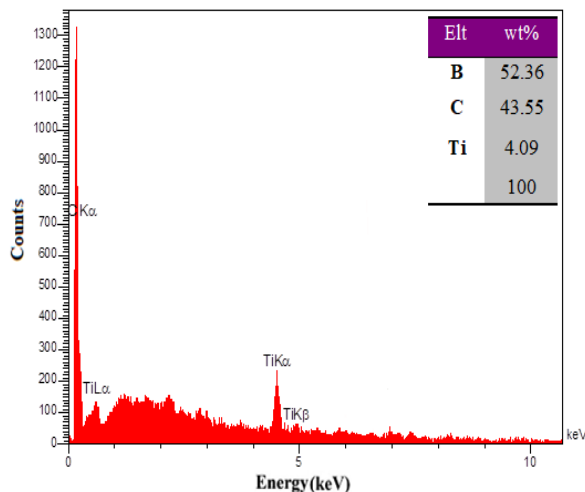


شکل (۴): مقایسه الگوهای پراش اشعه X نمونه های  $B_4C-TiB_2$  حاصل از روش سل ژل سینتر شده در دماهای مختلف: (الف):  $1200^{\circ}C$ ، (ب):  $2175^{\circ}C$  و (ج):  $2250^{\circ}C$



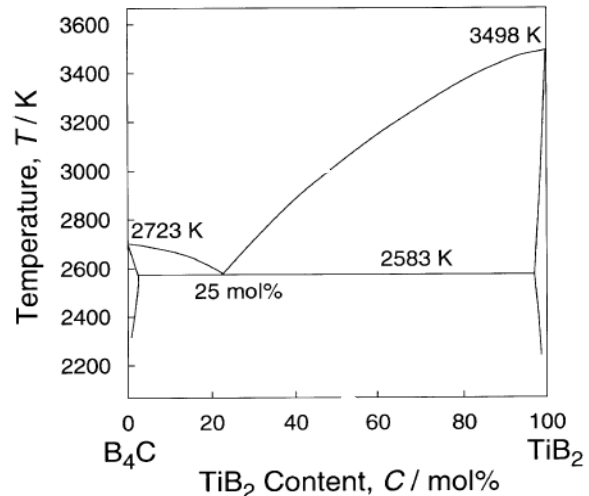


شکل (۶): تصاویر FESEM نمونه  $B_4C-TiB_2$  حاصل از روش سل ژل سینتر شده در دمای  $2250^\circ C$ : (الف): بزرگنمایی ۲ هزار برابر و (ب): بزرگنمایی ۱۰۰ هزار برابر



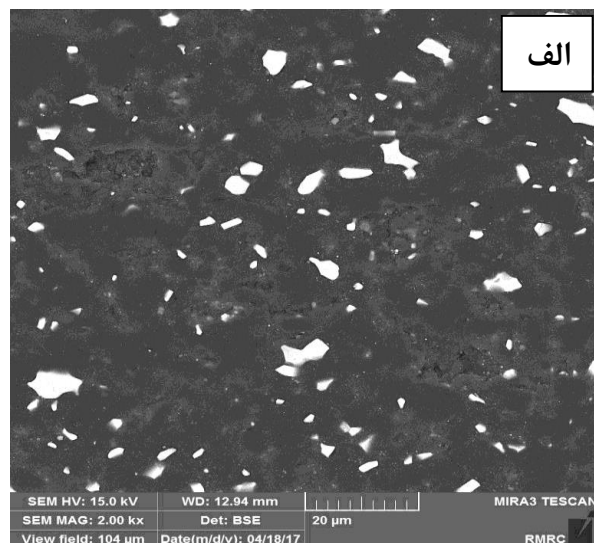
شکل (۷): آنالیز EDS نمونه  $B_4C-TiB_2$  حاصل از روش سل ژل و سینتر شده در دمای  $2250^\circ C$

میانگین اندازه دانه‌های  $B_4C$  در نمونه‌های  $B_4C-TiB_2$  حاصل از روش سل ژل در دماهای ۲۱۰۰، ۲۱۷۵ و  $2250^\circ C$  درجه سانتی‌گراد به ترتیب به میزان  $2/78 \mu m$ ،  $3/06 \mu m$  و  $3/96 \mu m$  می‌باشد که نسبت به نمونه کاربرد بور خالص به ترتیب با مقادیر  $3/54 \mu m$ ،  $3/96 \mu m$  و  $4/8 \mu m$  در دماهای ۲۱۰۰، ۲۱۷۵ و  $2250^\circ C$  درجه سانتی‌گراد کمتر است. در واقع حضور ذرات دی‌بورید تیتانیوم



شکل (۵): دیاگرام دو جزئی  $B_4C-TiB_2$  [۲۹]

در شکل‌های (۶) و (۷) تصاویر FESEM و EDS نمونه  $B_4C-TiB_2$  حاصل از روش سل ژل سینتر شده در دمای  $2250^\circ C$  نشان داده شده است. در آنالیز EDS، عناصر بور، کربن و تیتانیوم مشاهده می‌شود که بیانگر فازهای کاربرد بور زمینه و دی‌بورید تیتانیوم است. شکل (۶-ب) نشان‌دهنده و اثبات‌کننده ساختار نانوکامپوزیتی نمونه  $B_4C-TiB_2$  حاصل از روش سل ژل می‌باشد که با بزرگنمایی ۱۰۰ هزار برابر تهیه شده است. ذرات نانومتری  $TiB_2$  با اندازه ذرات کمتر از  $100 nm$  در ریزساختار این نانوکامپوزیت قابل شناسایی هستند.



می باشند [۱۶]. همان طور که در این رابطه مشاهده می شود با کاهش اندازه ذره و افزایش کسر حجمی ذرات افزودنی به زمینه، ریزساختار ریز دانه تری حاصل می شود. در پژوهش حاضر با توجه به ثابت بودن کسر حجمی ذرات تقویت کننده، استفاده از نانو ذرات دی بورید تیتانیوم با توجه به رابطه (۶)، تولید ساختار ریز دانه تر را نسبت به حالتی که از ذرات تقویت کننده استفاده نشود تایید می کند.

$$d = 4r/3V_f \quad (6)$$

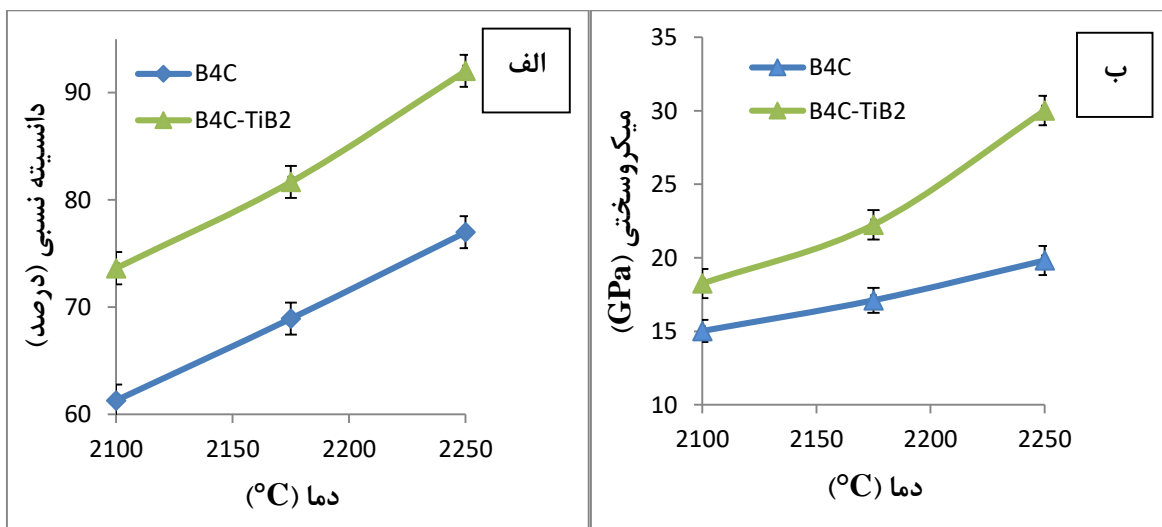
درصد دانسیته نسبی و میکروسختی نمونه های  $B_4C$  و  $B_4C-TiB_2$  حاصل از روش سل ژل در دماهای سینتر مختلف در شکل (۸) نشان داده شده است. همان طور که مشاهده می شود دانسیته نسبی نمونه ها با افزایش دمای سینتر افزایش یافته است که به معنای پیشرفت فرایند زینتر و بهبود سینترپذیری است. همچنین در مقایسه با کاربرد بور خالص، حضور  $TiB_2$  اثر مثبتی بر افزایش تراکم پذیری کاربرد بور داشته است. دانسیته نسبی نمونه های  $B_4C-TiB_2$  حاصل از روش سل ژل در دماهای ۲۱۰۰، ۲۱۷۵ و ۲۲۵۰ درجه سانتی گراد به ترتیب به میزان ۷۳/۶۳، ۸۱/۶۷ و ۹۲/۰۳ درصد به دست آمده است.

مانع رشد دانه های کاربرد بور شده اند [۳۰].

رابطه (۵) برای رشد ذرات در فرایند سینتر تعریف شده است که در این معادله  $t$  بیانگر زمان،  $D$  اندازه دانه،  $D_0$  اندازه ذرات اولیه،  $Q_G$  انرژی فعال سازی برای رشد دانه،  $k$  و  $n$  ثابت عددی که  $n$  (برای نفوذ مرزدانه ۴ در نظر گرفته می شود) است. در معادله فوق ملاحظه می گردد که رشد دانه تحت تأثیر شرایط سینتر و مکانیزم های نفوذ است که این تأثیر در ارتباط اندازه دانه با انرژی فعال سازی رشد دانه و ثوابت مربوط به نفوذ مستتر است. از طرفی در مکانیزم های سینتر فاز جامد، اندازه دانه در نمونه سینتر شده ارتباط مستقیمی با اندازه ذرات اولیه و نسبت عکس باریشه دوم کسر حجمی فاز دوم دارد، بنابراین با حضور ذرات دی بورید تیتانیوم ممانعت از رشد دانه صورت می گیرد. فاز دی بورید تیتانیوم با افزایش انرژی فعال سازی رشد دانه، مانع رشد دانه های  $B_4C$  در طول سینتر می شود [۲-۳].

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

همچنین بر اساس مکانیزم زینر که به صورت رابطه (۶) می باشد، با حضور ذرات فاز دوم، جابه جایی مرز دانه ها در نتیجه رشد دانه می تواند توسط ذرات ریز فاز دوم قفل شود. در این رابطه  $d$  اندازه دانه و  $r$  و  $V_f$  به ترتیب شعاع و کسر حجمی ذرات فاز دوم



شکل (۸): خواص نمونه های  $B_4C$  و  $B_4C-TiB_2$  حاصل از روش سل ژل سینتر شده در دماهای مختلف: (الف): درصد دانسیته نسبی و (ب): میکروسختی

تنش تسلیم،  $k$  ثابت و  $d$  اندازه دانه است [۱۶، ۳۴].

$$\sigma_y = \sigma_0 + k/d^{1/2} \quad (7)$$

### ۳-۲- فرایند سینتر $B_4C-TiB_2$ به روش درجا

آنالیز پراش اشعه X نمونه‌های  $B_4C-TiB_2$  حاصل از روش درجا که در دماهای ۲۱۰۰، ۲۱۷۵ و ۲۲۵۰ درجه سانتی‌گراد سینتر شده‌اند در شکل (۹) آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود فازهای مشابه قابل مشاهده در هر سه نمودار شامل فازهای  $B_4C$ ،  $TiB_2$  و گرافیت می‌باشد. با این حال در نمودارهای شکل (۹- الف و ب) ترکیبات ناقص حاوی Ti، B و C به صورت فاز  $TiB_xO_y$  نیز قابل مشاهده است.

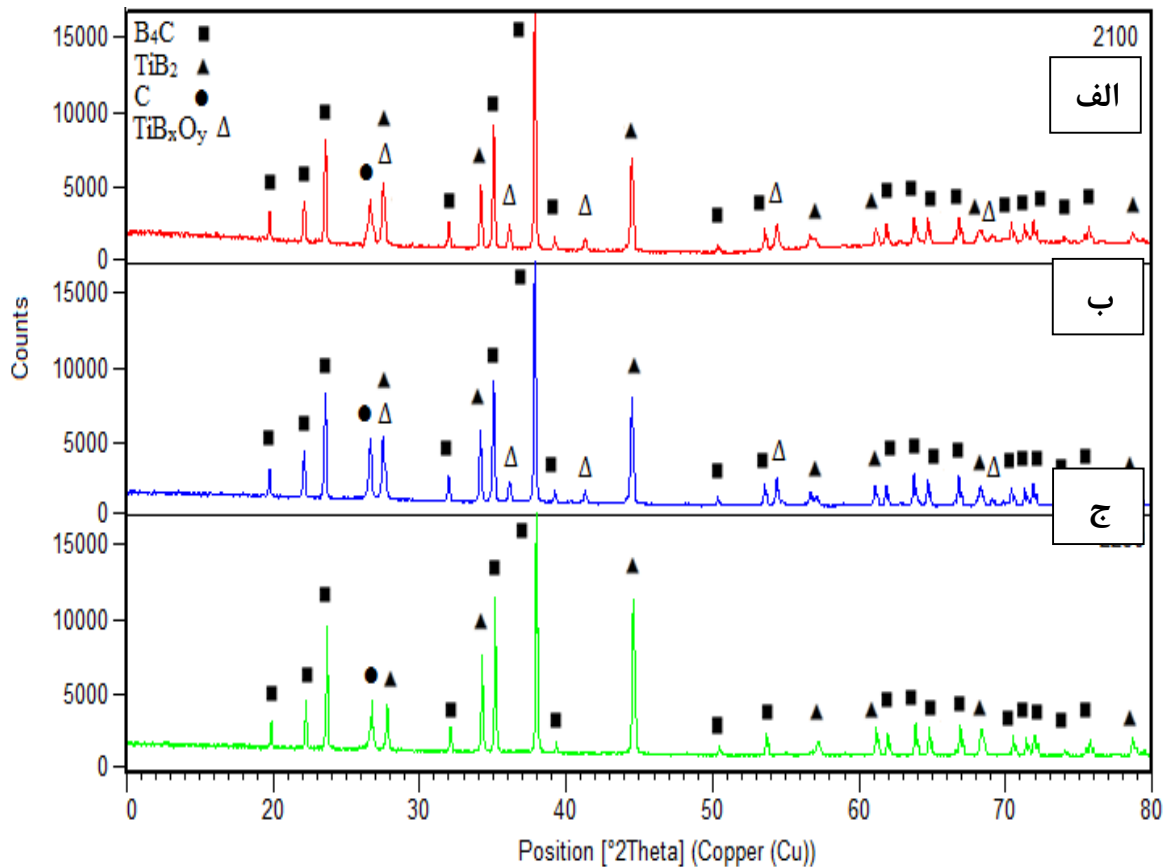
به این معنی که در دماهای ۲۱۰۰ و ۲۱۷۵ درجه سانتی‌گراد هنوز مقداری فاز  $TiB_xO_y$  به عنوان ترکیبات ناقص حاصل از واکنش بین مواد اولیه باقی مانده است و به معنی عدم تکمیل واکنش تشکیل  $TiB_2$  در این دماها می‌باشد [۳۵-۳۶]. علاوه بر این مشاهده می‌شود که با افزایش دما به ۲۲۵۰ °C شدت پیک‌های  $TiB_2$  افزایش یافته است که به معنی تکمیل واکنش‌ها و در نتیجه حذف فاز  $TiB_xO_y$  است.

برای تعیین واکنش مستقیم و فازهای پایدار محصولات تولید شده در سیستم  $B_4C-TiO_2-C$ ، کلیه واکنش‌هایی که بین  $B_4C$ ،  $TiO_2$  و کربن صورت می‌گیرند با استفاده از نرم‌افزار HSC Chemistry بررسی شده است. در این نرم‌افزار با مشخص نمودن ترکیب مواد اولیه، نوع اتمسفر، دما و فشار در هنگام سینتر می‌توان فاکتورهای  $\Delta G$  (میزان انجام‌پذیری یک واکنش)،  $\Delta H$  (میزان گرمازا بودن واکنش) و واکنش‌های تعادلی در هر دما را به دست آورد. مواد اولیه  $TiO_2$ ، کربن و  $B_4C$  از طریق دو رابطه (۸) و (۹) می‌توانند در واکنش شرکت نمایند. با استفاده از این دو رابطه فقط فاز  $TiB_2$  به صورت درجا در کامپوزیت‌های  $B_4C-TiB_2$  تولید می‌شود و ذرات  $B_4C$  از مواد اولیه باقی می‌مانند [۳۷].

افزایش سینتریپذیری ممکن است به علت تشکیل کاربید بور غیر استوکیومتری باشد. لوین و همکارانش [۳۱] نیز در بررسی‌های ترمودینامیکی تولید کامپوزیت  $B_4C-TiB_2$  حضور کاربید بور غیر استوکیومتری را پیش‌بینی و اثبات کرده‌اند. احتمالاً درصد این نوع کاربید بور زیر ۴ درصد بوده که در آنالیز اشعه X قابل شناسایی نبوده است. فرایندهای نفوذ در  $B_4C$  به علت پیوندهای کوالانت بسیار کم است و در نتیجه تراکم بسیار دشوار است. انحراف از حالت استوکیومتری احتمالاً تغییراتی را در ساختار کریستالی ایجاد می‌کند و یا به علت ایجاد عیوب ساختاری، انتقال جرم را افزایش می‌دهد [۳۲]. همچنین با حضور  $TiB_2$  در ترکیب، به علت بیشتر بودن دانسیته آن نسبت به دانسیته کاربید بور (دانسیته  $TiB_2$  برابر با  $4/52 \text{ gr/cm}^3$  و دانسیته  $B_4C$  برابر با  $2/51 \text{ gr/cm}^3$  است [۳۱]) و طبق قانون اختلاط فازی، دانسیته نسبی افزایش یافته است. میکروسختی نیز کاملاً منطبق بر دانسیته نسبی بوده و با افزایش دمای سینتر و بهبود دانسیته، افزایش یافته است. علت این امر ریزساختار متراکم‌تر و یکنواخت‌تر به دست آمده در این نانو کامپوزیت می‌باشد. میکروسختی این نمونه‌ها در دماهای ۲۱۰۰، ۲۱۷۵ و ۲۲۵۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب به میزان  $18/25 \text{ GPa}$ ،  $22/25 \text{ GPa}$  و  $30/01 \text{ GPa}$  حاصل شده است. مقدار سختی  $B_4C$  با تغییر نسبت B/C تغییر می‌کند و کمترین مقدار آن در نسبت ۴ است و این نسبت نیز یکی از عوامل تأثیرگذار بر سختی کامپوزیت می‌باشد [۱].

با مقایسه نمودارهای شکل (۸-ب) با گزارشی که لیو و همکارانش [۳۳] منتشر نموده‌اند مشخص می‌شود که استفاده از ذرات  $TiO_2$  با ابعاد نانو می‌تواند سختی این کامپوزیت‌ها را حدود ۲-۳ GPa نسبت به ذرات میکرونی افزایش دهد. با توجه به اینکه افزایش مرز دانه‌ها و جلوگیری از مکانیزم‌های کارسختی بر افزایش خواص مکانیکی مؤثر است، استفاده از ذرات نانو می‌تواند باعث افزایش سختی شود [۱۹]. طبق رابطه (۷) که به هال - پیچ معروف است، با کاهش اندازه دانه تنش تسلیم افزایش می‌یابد و با توجه به رابطه مستقیم تنش تسلیم و میزان سختی، متعاقباً سختی نیز افزایش می‌یابد. در این رابطه  $\sigma_y$

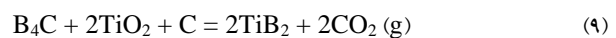
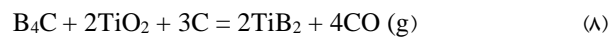




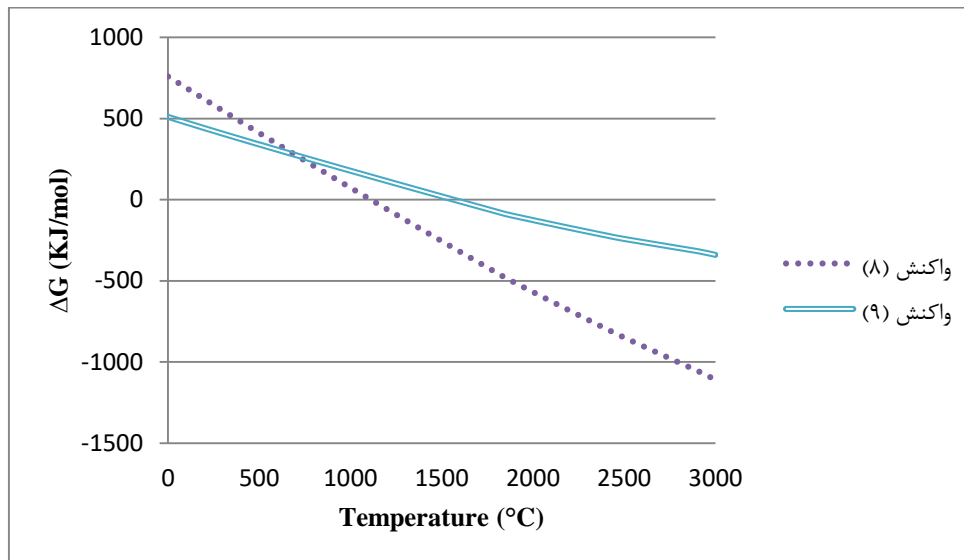
شکل (9): مقایسه الگوهای پراش اشعه X نمونه های  $B_4C-TiB_2$  حاصل از روش درجا و سینتر شده در دماهای مختلف: (الف):  $2100^\circ C$ ، (ب):  $2175^\circ C$  و (ج):  $2250^\circ C$

سیستم  $B_4C-TiB_2-C$  در دماهای بالا خواهد شد، با این حال این محاسبات بر اساس ترمودینامیک صورت گرفته و ممکن است در واقعیت فرایندهای دیگری رخ دهند. برای مثال ترکیبات ترمودینامیکی محاسبه شده در یک سیستم بسته در نظر گرفته شده است با اینکه در عمل، محیط کوره تحت جریان آرگون بوده و ممکن است که در طول آزمایش شرایط به طور قابل ملاحظه ای تغییر یابد. قانون لوشاتلیه بیان می کند که افزایش فشار در یک دمای ثابت منجر به تغییر تعادل در جهت کاهش تعداد مول های سیستم خواهد شد و بنابراین انتظار می رود که واکنش های تعادلی در دماهای نسبتاً بیشتری رخ دهند [38]. بنابراین به نظر می رسد که فشار درون کوره افزایش یافته و منجر به عدم تکمیل واکنش تشکیل فاز  $TiB_2$  در دماهای کمتر شده است.

همان طور که در شکل (10) مشاهده می شود، انرژی آزاد گیبس ( $\Delta G$ ) هر دو واکنش با افزایش دما کاهش می یابد و برای واکنش های (8) و (9) به ترتیب در دماهای  $1130^\circ C$  و  $1570^\circ C$  به صفر (شرایط تعادلی) رسیده و پس از آن منفی می شود. منفی بودن  $\Delta G$ ، در شرایط معین نشانه تبدیل خود به خود واکنش دهنده ها به محصولات در آن شرایط است. همچنین مشاهده می شود که  $\Delta G$  واکنش (8) در همه دماها پایین تر از واکنش (9) است که بیانگر تمایل بیشتر برای تبدیل واکنش دهنده ها به محصولات در واکنش (8) می باشد.



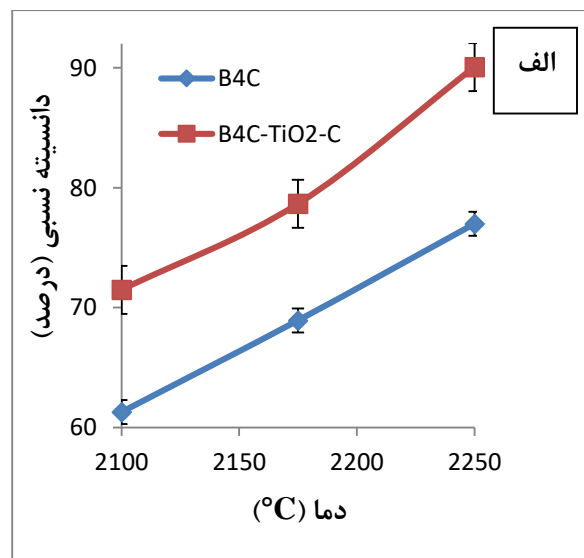
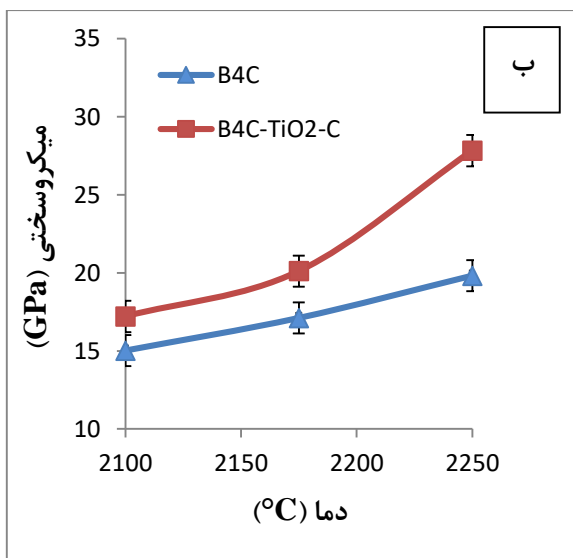
اگرچه که نتایج محاسبات تئوری منجر به بهبود درک رفتار



شکل (۱۰): نمودار انرژی آزاد گیبس بر حسب دما برای واکنش‌های سنتز  $TiB_2$

سل ژل بیشتر می‌باشد. تفاوت موجود در اندازه دانه‌ها به نظر می‌رسد که به تشکیل دیرتر فاز  $TiB_2$  مرتبط باشد؛ زیرا در نمونه‌های حاصل از سل ژل واکنش تشکیل ذرات  $TiB_2$  قبل از فرایند سینتر انجام گرفته و خود این دانه‌ها مانع از رشد دانه‌های کاربید بور می‌شوند. درصد دانسیته نسبی و میکروسختی نمونه‌های  $B_4C$  و  $B_4C-TiB_2$  حاصل از روش درجا در دماهای سینتر مختلف در شکل (۱۱) نشان داده شده است.

میانگین اندازه دانه‌های کاربید بور در نمونه‌های  $B_4C-TiB_2$  حاصل از روش درجا در دماهای ۲۱۰۰، ۲۱۷۵ و ۲۲۵۰ درجه سانتی‌گراد به ترتیب به میزان از ۳/۳۵  $\mu m$ ، ۳/۵۵  $\mu m$  و ۴/۲  $\mu m$  می‌باشد که در مقایسه با میانگین اندازه دانه‌ها در نمونه‌های کاربید بور فاقد افزودنی و با توجه به حضور دانه‌های  $TiB_2$  در کنار دانه‌های کاربید بور، کاهش یافته است. همچنین میانگین اندازه دانه‌های کاربید بور در نمونه‌های  $B_4C-TiB_2$  حاصل از روش درجا نسبت به نمونه‌های  $B_4C-TiB_2$  حاصل از روش

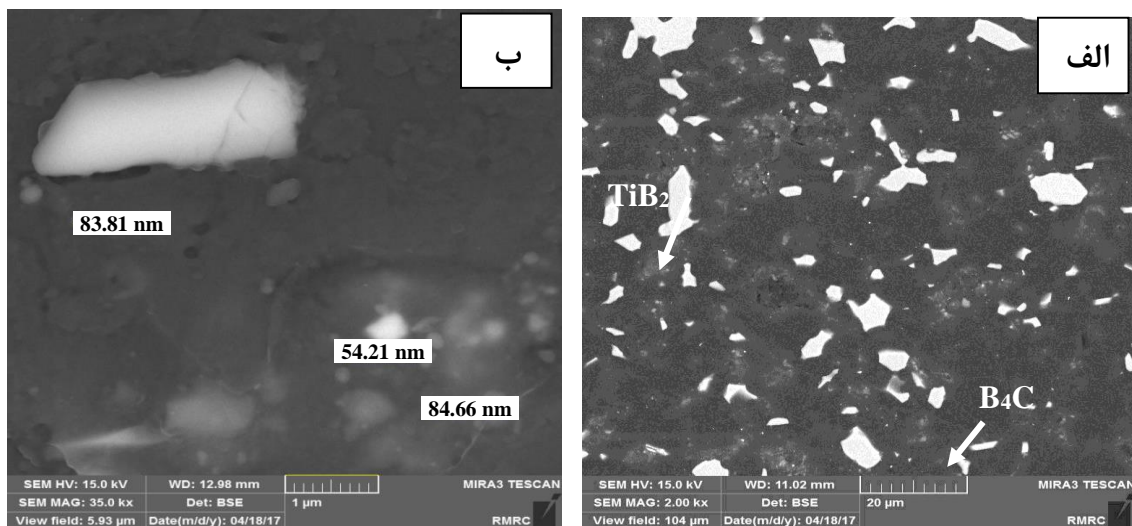


شکل (۱۱): خواص نمونه‌های  $B_4C$  و  $B_4C-TiB_2$  حاصل از روش درجا سینتر شده در دماهای مختلف: (الف): درصد دانسیته نسبی و (ب): میکروسختی

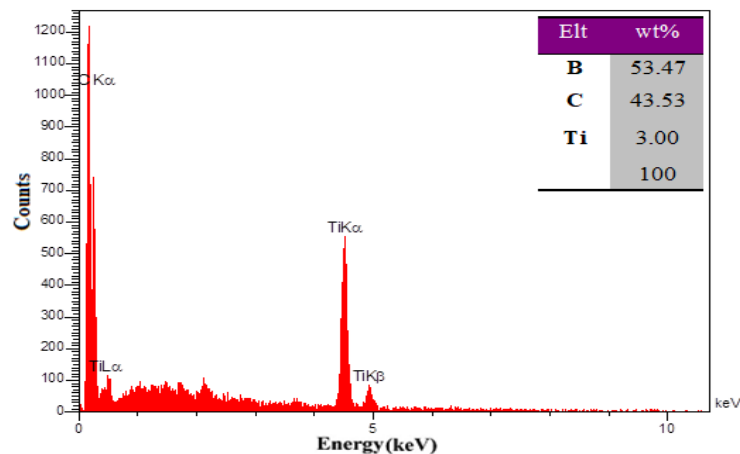
ترتیب به میزان  $۷۱/۴۹$ ،  $۷۸/۶۶$  و  $۹۰/۰۷$  درصد به دست آمده است. میکروسختی نیز کاملاً منطبق بر دانسیته نسبی بوده و با افزایش دمای سینتر و بهبود دانسیته، افزایش یافته است. میکروسختی نمونه‌ها نیز در دماهای  $۲۱۰۰$ ،  $۲۱۷۵$  و  $۲۲۵۰$  درجه سانتی‌گراد به ترتیب به میزان  $۱۷/۲۱$  GPa،  $۲۰/۱۱$  GPa و  $۲۷/۸۳$  حاصل شده است. علت این امر نیز این است که همانطور که اشاره شد با توجه به رابطه هال - پیچ با ریز شدن دانه بندی، میکروسختی افزایش می‌یابد [۱۶].

تصاویر FESEM و آنالیز EDS نمونه  $B_4C-TiB_2$  حاصل از روش درجا که در دمای  $۲۲۵۰$  درجه سانتی‌گراد سینتر شده است در شکل‌های (۱۲) و (۱۳) نشان داده شده است.

همان‌طور که مشاهده می‌شود دانسیته نسبی نمونه‌ها با افزایش دمای سینتر افزایش یافته است و در مقایسه با کاربید بور خالص، حضور  $TiO_2$ ، کربن و  $TiB_2$  اثر مثبتی بر افزایش تراکم‌پذیری کاربید بور داشته است. این افزودنی‌ها به‌عنوان مانعی در برابر انتقال سطح به سطح ماده عمل نموده و بنابراین تراکم از طریق نفوذ مرز و نفوذ شبکه‌ای در دماهای سینتر کمتر، افزایش می‌یابد [۱]. همچنین استفاده از پودرهای بسیار ریز  $TiO_2$  در محدوده نانو به علت مساحت سطح زیاد و تماس بیشتر ذره با ذره، سرعت سینتر را افزایش داده و سبب افزایش تراکم در قطعات نهایی می‌شوند [۱]. دانسیته نسبی نمونه‌های  $B_4C-TiB_2$  حاصل از روش درجا در دماهای  $۲۱۰۰$ ،  $۲۱۷۵$  و  $۲۲۵۰$  درجه سانتی‌گراد به



شکل (۱۲): تصاویر FESEM نمونه  $B_4C-TiB_2$  حاصل از روش درجا و سینتر شده در دمای  $۲۲۵۰$  °C (الف) بزرگنمایی ۲ هزار برابر و (ب) بزرگنمایی ۳۵ هزار برابر



شکل (۱۳): آنالیز EDS نمونه  $B_4C-TiB_2$  حاصل از روش درجا و سینتر شده در دمای  $۲۲۵۰$  °C

بور"، فرآیندهای نوین در مهندسی مواد، شماره ۱۰، ص: ۱۹۶-۱۸۵، ۱۳۹۵.

[5] V. V. Skorokhod, "processing, microstructure, and mechanical properties of  $B_4C-TiB_2$  particulate sintered composites. part i. pressureless sintering and microstructure evolution", Powder Metallurgy and Metal Ceramics, Vol. 39, pp. 414-423, 2000.

[6] S. Ordan'yan, V. Rumyantsev, D. Nesmelov & D. Korablev, "Physicochemical basis of creating new ceramics with participation of boron-containing refractory compounds and its practical implementation", Refractories and Industrial Ceramics, Vol. 1-4, 2012.

[7] A. Jostsons, C. DuBose, G. Copeland & J. Stiegler, "Defect structure of neutron irradiated boron carbide", Journal of Nuclear Materials, Vol. 49, pp. 136-150, 1973.

[8] P. Lü, X. Yue, H. Ru & L. Yu, "Microstructure and mechanical properties of  $B_4C-TiB_2-Al$  composites fabricated by vacuum infiltration", Rare Metals, Vol. 29, pp. 92-97, 2010.

[9] S. Yamada, K. Hirao, Y. Yamauchi & S. Kanzaki, "Mechanical and electrical properties of  $B_4C-CrB_2$  ceramics fabricated by liquid phase sintering", Ceramics international, Vol. 29, pp. 299-304, 2003.

[10] O. Malek, J. Vleugels, K. Vanmeensel, S. Huang, J. Liu, S. Van den Berghe, A. Datye, K. H. Wu & B. Lauwers, "Electrical discharge machining of  $B_4C-TiB_2$  composites", Journal of the European Ceramic Society, Vol. 31, pp. 2023-2030, 2011.

[11] B. Lauwers, J. P. Kruth & K. Brans, "Development of technology and strategies for the machining of ceramic components by sinking and milling EDM", CIRP Annals-Manufacturing Technology, Vol. 56, pp. 225-228, 2007.

[12] N. Cho, "Processing of boron carbide", 2006.

[13] R. Speyer & H. Lee, "Advances in pressureless densification of boron carbide", Journal of materials science, Vol. 39, pp. 6017-6021, 2004.

همان‌طور که مشاهده می‌شود در آنالیز EDS، وجود عناصر بور، کربن و تیتانیوم بیانگر تشکیل فازهای کاربید بور و دی‌بورید تیتانیوم است. همچنین همان‌طور که مشاهده می‌شود ساختار نانو کامپوزیتی  $B_4C-TiB_2$ ، در شکل (۱۲-ب) نشان داده شده است.

#### ۴- نتیجه‌گیری

نتایج نشان‌دهنده این است که نانو کامپوزیت  $B_4C-TiB_2$  در روش درجا در دمای  $2250^\circ C$  درجه سانتی‌گراد حاصل شده است. افزایش دما از  $2100^\circ C$  به  $2250^\circ C$  سبب بهبود تراکم‌پذیری و در نتیجه افزایش دانسیته نسبی و میکروسختی نانو کامپوزیت‌های  $B_4C-TiB_2$  در هر دو روش شده است. دانسیته نسبی و میکروسختی کاربید بور با استفاده از تشکیل  $TiB_2$  به‌وسیله هر دو روش سل‌ژل و سنتز درجا بهبود یافته است و مقادیر به دست آمده از روش سل‌ژل بیشتر از روش سنتز درجا می‌باشد. دانسیته نسبی برای نمونه‌های  $B_4C-TiB_2$  حاصل از روش سل‌ژل در دماهای  $2100$ ،  $2175$  و  $2250$  درجه سانتی‌گراد به ترتیب به میزان  $73/63$ ،  $81/67$  و  $92/03$  درصد و برای نمونه‌های  $B_4C-TiB_2$  حاصل از روش درجا به ترتیب به میزان  $71/49$ ،  $78/66$  و  $90/07$  درصد به دست آمده است. میانگین اندازه دانه کاربید بور نیز در هر دو روش نسبت به نمونه کاربید بور خالص کاهش یافته است.

#### ۵- مراجع

[1] A. Suri, C. Subramanian, J. Sonber & T. Murthy, "Synthesis and consolidation of boron carbide: a review", International Materials Reviews, Vol. 55, pp. 4-40, 2010.

[2] V. Domnich, S. Reynaud, R. A. Haber & M. Chhowalla, "Boron carbide: structure, properties, and stability under stress", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 94, pp. 3605-3628, 2011.

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

[۴] م. شکوری، م. سعیدی حیدری و ح. ر. بهاروندی، "مروری بر تاثیر کمک سینترهای اکسیدی بر رفتار سینتزیپذیری کامپوزیت های کاربید

- S. J. Cytron & A. K. Mukherjee, "In situ boron carbide-titanium diboride composites prepared by mechanical milling and subsequent Spark Plasma Sintering", *Journal of Materials Science*, Vol. 43, pp. 3569-3576, 2008.
- [23] H. R. Baharvandi, A. Hadian & A. Alizadeh, "Processing and Mechanical Properties of Boron Carbide-Titanium Diboride Ceramic Matrix Composites", *Applied Composite Materials*, Vol. 13, pp. 191-198, 2006.
- [24] H. Baharvandi & A. Hadian, "Pressureless sintering of  $TiB_2-B_4C$  ceramic matrix composite", *Journal of Materials Engineering and Performance*, Vol. 17, pp. 838-841, 2008.
- [25] M. Saeedi Heydari & H. R. Baharvandi, "Comparing the effects of different sintering methods for ceramics on the physical and mechanical properties of  $B_4C-TiB_2$  nanocomposites", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 51, pp. 224-232, 2015.
- [26] Z. Liu, D. Wang, J. Li, Q. Huang & S. Ran, "Densification of high-strength  $B_4C-TiB_2$  composites fabricated by pulsed electric current sintering of  $Ti-C-B$  mixture", *Scripta Materialia*, Vol. 135, pp. 15-18, 2017.
- [27] V. Skorokhod, M. Vlajić & V. D. Krstić, "Pressureless sintering of  $B_4C-TiB_2$  ceramic composites", *Materials science forum*, Trans Tech Publ, pp. 219-224, 1998.
- [۲۸] م. سعیدی حیدری و ح. ر. بهاروندی، "بررسی اثر دما و زمان کلسیناسیون بر ترکیب فازی و مورفولوژی نانو پودر کامپوزیتی  $B_4C-Nano TiB_2$ "، سومین همایش سراسری کاربردهای دفاعی علوم نانو، دانشگاه جامع امام حسین (ع)، تهران، ۱۳۹۲.
- [29] I. Gunjishima, T. Akashi & T. Goto, "Characterization of directionally solidified  $B_4C-TiB_2$  composites prepared by a floating zone method", *Materials Transactions*, Vol. 43, pp. 712-720, 2002.
- [30] V. V. Skorokhod, "Processing, microstructure, and mechanical properties of  $B_4C-TiB_2$  particulate sintered composites, part I, pressureless sintering
- [14] K. Behler, J. LaSalvia, E. Shanholtz, M. Golt, S. Walck & K. Kuwelkar, "Effect of  $Al_2O_3$  on the densification and microstructure of  $B_4C$ ", *Advances in Ceramic Armor, Bioceramics, and Porous Materials: Ceramic Engineering and Science Proceedings* Vol. 37, No. 4, pp. 21-30, 2017.
- [15] S. C. Sun, T. Sakamoto, K. Nakai, H. Kurishita, S. Kobayashi, J. Y. Xu, H. Cao, B. Gao, X. Bian & W. Y. Wu, "Microstructures and mechanical properties in  $B_4C-CeO_2$  ceramics", *Journal of Nuclear Materials*, Vol. 417, pp. 663-667, 2011.
- [16] A. Moradkhani & H. Baharvandi, "Mechanical properties and fracture behavior of  $B_4C$ -nano/micro  $SiC$  composites produced by pressureless sintering", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 70, pp. 107-115, 2018.
- [17] X. Zhang, Z. Zhang, W. Wang, H. Che, X. Zhang, Y. Bai, L. Zhang & Z. Fu, "Densification behaviour and mechanical properties of  $B_4C-SiC$  intergranular/intragranular nanocomposites fabricated through spark plasma sintering assisted by mechanochemistry", *Ceramics International*, Vol. 43, pp. 1904-1910, 2017.
- [18] S. S. Rehman, W. Ji, S. A. Khan, Z. Fu & F. Zhang, "Microstructure and mechanical properties of  $B_4C$  densified by spark plasma sintering with Si as a sintering aid", *Ceramics International*, Vol. 41, pp. 1903-1906, 2015.
- [19] M. Saeedi Heydari, H. Baharvandi & K. Dolatkhan, "Effect of  $TiO_2$  nanoparticles on the pressureless sintering of  $B_4C-TiB_2$  nanocomposites", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 51, pp. 6-13, 2015.
- [20] Y. j. Wang, H. x. Peng, F. Ye & Y. Zhou, "Effect of  $TiB_2$  content on microstructure and mechanical properties of in-situ fabricated  $TiB_2/B_4C$  composites", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 21, pp. 369-373, 2011.
- [21] V. Skorokhod & V. Krstic, "High strength-high toughness  $B_4C-TiB_2$  composites", *Journal of materials science letters*, Vol. 19, pp. 237-239, 2000.
- [22] D. V. Dudina, D. M. Hulbert, D. Jiang, C. Unuvar,



and microstructure evolution”, Powder Metallurgy and Metal Ceramics, Vol. 39, pp. 414-423, 2000.

[31] L. Levin, N. Frage & M. Dariel, “The effect of Ti and TiO<sub>2</sub> additions on the pressureless sintering of B<sub>4</sub>C”, Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 30, pp. 3201-3210, 1999.

[32] M. Zhang, W. K. Zhang, L. Z. Gao & Y. J. Zhang, “Fabrication and microstructure of B<sub>4</sub>C matrix composites by hot-pressing sinter”, Advanced Materials Research, Vol. 368, pp. 326-329, 2012.

[33] A. D. Liu, Y. J. Qiao & Y. Y. Liu, “Pressureless sintering and properties of boron carbide-titanium diboride composites by in situ reaction”, Key Engineering Materials, Vol. 525, pp. 321-324, 2013.

[34] T. S. Srivatsan, G. Guruprasad, D. Black, M. Petraroli, R. Radhakrishnan & T. Sudarshan, “Microstructural development and hardness of TiB<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>C composite samples: Influence of consolidation temperature”, Journal of Alloys and Compounds, Vol. 413, pp. 63-72, 2006.

[35] B. Zou, P. Shen, X. Cao & Q. Jiang, “Reaction path of the synthesis of  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiC-TiB<sub>2</sub> in an Al-TiO<sub>2</sub>-B<sub>4</sub>C system”, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 29, pp. 591-595, 2011.

[36] J. K. Walker, “Synthesis of TiB<sub>2</sub> by the borothermic/carbothermic reduction of TiO<sub>2</sub> with B<sub>4</sub>C”, Advanced Ceramic Materials;(USA), Vol. 3, 1988.

[37] D. Wang, S. Ran, L. Shen, H. Sun & Q. Huang, “Fast synthesis of B<sub>4</sub>C-TiB<sub>2</sub> composite powders by pulsed electric current heating TiC-B mixture”, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 35, pp. 1107-1112, 2015.

[38] D. R. Gaskell & D. E. Laughlin, “Introduction to the thermodynamics of materials”, CRC Press, 2017.

## Comparison the effect of sintering temperature on the synthesis and properties of $B_4C-TiB_2$ nanocomposites by sol gel and insitu methods

Mina Saeedi Heydari<sup>1, \*</sup>, Hamid Reza Baharvandi<sup>2</sup>

1- Ph.D. Student, Faculty of Materials and Manufacturing Processes, Malek-Ashtar University of Technology, Tehran, Iran

2- Associate Professor, Faculty of Materials and Manufacturing Processes, Malek-Ashtar University of Technology, Tehran, Iran

\*Corresponding Author: minasaedi85@gmail.com

---

### Abstract

The goal of this study was to investigate the effect of sintering temperature on the synthesis and properties of  $B_4C-TiB_2$  nanocomposites by sol gel and insitu method to obtain samples with 10 wt%  $TiB_2$  nanoparticles by pressureless sintering. Accordingly, raw materials of  $B_4C$  and titanium tetraisopropoxide (TTIP) were used to synthesis of  $B_4C-TiB_2$  by sol gel method and  $TiO_2$ , Carbon and  $B_4C$  powders used for synthesizing of  $B_4C-TiB_2$  by insitu method. The samples were also sintered at 2100, 2175 and 2250 °C in argon atmosphere for 1.5 hours. After that, phase XRD and FESEM analysis, relative density and micro hardness tests were used. The results show that the relative density and microhardness of boron carbide have been improved by the formation of  $TiB_2$  by both methods of sol gel and in site synthesis, and the values obtained from the sol gel method are more than that of insitu synthesis. Relative density for  $B_4C-TiB_2$  samples obtained from the sol gel method at 2100, 2175 and 2250°C was 73.63%, 81.67% and 92.03%, respectively, and for  $B_4C-TiB_2$  specimens obtained from the in situ method was 71.49%, 78.66% and 90.07%. Also, increasing the temperature from 2100°C to 2250°C improves the compressibility and thus increases the relative density and microhardness of  $B_4C-TiB_2$  nanocomposites in both methods.

**Keywords:**  $B_4C-TiB_2$  nanocomposite, sol gel, insitu synthesis and pressureless sintering.

---

Journal homepage: [ma.iaumajlesi.ac.ir](http://ma.iaumajlesi.ac.ir)

### Please cite this article using:

Mina Saeedi Heydari, Hamid Reza Baharvandi, Comparison the effect of sintering temperature on the synthesis and properties of  $B_4C-TiB_2$  nanocomposites by sol gel and insitu methods, in Persian, New Process in Material Engineering, 2019, 13(4), 1-15.