

تحلیل ترمودینامیکی سینتر بدون فشار نانوکامپوزیت B₄C-Si به کمک نرم افزار Factsage

مینا سعیدی حیدری^{۱*}، حمید رضا بهاروندی^۲ و ناصر احسانی^۳

چکیده

در این مقاله، سینتر بدون فشار نانوکامپوزیت B₄C-Si مورد پژوهش قرار گرفته است. ابتدا، پیش از انجام هر گونه عملیات آزمایشگاهی و با استفاده از نرم افزارهای Factsage و HSC، مقدار تغییرات انرژی آزاد واکنش‌ها و در نتیجه، انجام پذیری آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. سپس ترکیب‌هایی حاوی ۱۰-۲/۵ درصد وزنی سیلیسیم تحت فشار پرس تک محوره قرار گرفته و به روش سینتر بدون فشار در دمای ۲۲۰۰ درجه سانتی‌گراد سینتر شدند. برای بررسی خواص فیزیکی و مکانیکی نمونه‌ها، آزمون‌های تعیین دانسیته، میکرو سختی سنجی و تعیین مدول و چقرمگی شکست انجام گرفت. هم‌چنین، برای مطالعه ریزساختار نمونه‌ها، تصاویر میکروسکوپی آن‌ها با میکروسکوپ الکترونی روبشی تهیه شد. نتایج بدست آمده از نمونه‌ها نشان دادند که بهترین خواص برای نمونه حاوی ۷/۵ درصد وزنی سیلیسیم با دانسیته نسبی ۹۲ درصد، سختی ۳۲/۲ GPa، مدول الاستیک ۳۰۸/۴۵ GPa و چقرمگی شکست $4/09 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ بدست آمده است.

واژه‌های کلیدی: نانو کامپوزیت، کاربرد بور، سیلیسیم، سینتر بدون فشار، Factsage.

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

۲- دانشیار مجتمع مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران.

۳- استاد مجتمع مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر تهران.

*-نویسنده مسؤل مقاله: minasaedi85@gmail.com

پیشگفتار

سینتر فاز مایع کاربید بور از راه واکنش هم زمان کاربید بور به همراه ماده‌ای با نقطه ذوب پایین یا به وسیله تشکیل ماده‌ای با نقطه ذوب پایین صورت می‌گیرد. رطوبت پذیری، واکنش لوله‌های مویین، انحلال و رسوب دوباره پارامترهایی مهم هستند که بر سینترپذیری و خواص مکانیکی محصول نهایی اثر گذار می‌باشند [۲]. در سال‌های اخیر تاثیر افزودن موادی نظیر آلومینیوم [۱۳] و [۹]، آهن [۱۶-۱۴]، دیبوریید کروم [۲۰-۱۷] و ... که با کاربید بور تشکیل فاز مایع می‌دهند، بررسی شده است؛ با این حال، مطالعه روی سینتر فاز مایع کاربید بور همچنان ادامه دارد. تاکنون تاثیر سیلیسیم بر خواص کاربید بور به روش سینتر بدون فشار مورد بررسی قرار نگرفته است. همچنین، گزارشی از بررسی‌های ترمودینامیکی به کمک نرم افزارهای گوناگون روی تحولات صورت گرفته حین سینتر، فازهای تشکیل شده و ... در سامانه کاربید بور - سیلیسیم ارایه نشده است.

بهره‌گیری از نرم افزارهای پیشرفته شبیه ساز ترمودینامیکی مانند Thermocalc، Factsage، HSC Chemistry 6 و ... امکان بررسی دقیق تر تحولات صورت گرفته در حین سینتر را فراهم می‌کند. در این پژوهش پیش از انجام هر گونه عملیات آزمایشگاهی و به کمک نرم افزارهای Factsage و HSC Chemistry 6، تحولات فازی، انجام پذیری واکنش و میزان تغییرات انرژی آزاد مواد در سامانه کاربید بور - سیلیسیم بررسی شده و در ادامه تاثیر سیلیسیم با اندازه ذرات میکرون بر سینتر پذیری و خواص مکانیکی کاربید بور مورد مطالعه قرار گرفته است.

فعالیت‌های تجربی

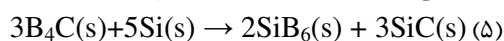
برای تهیه نمونه‌ها از پودر کاربید بور (میانگین اندازه ذرات ۳۰۰ نانومتر) و پودر سیلیسیم میکرون (میانگین اندازه ذرات ۱۰۰ میکرومتر) استفاده شد. ترکیبات گوناگونی از ۱۰-۲/۵ درصد وزنی سیلیسیم با پودر کاربید بور مخلوط شده و به مدت دو ساعت به همراه الکل در آسیاب سیاره‌ای قرار گرفتند. پودرهای بدست آمده پس از خشک شدن تحت فشار تک محوره ۸۰ مگاپاسکال قرار داده شدند. عملیات حرارتی نمونه‌ها در دمای ۲۲۰۰ درجه

کاربید بور ماده‌ای مناسب برای بسیاری از کاربردهای دما بالاست و خواصی نظیر سختی بالا (۲۹/۱ GPa)، دانسیته کم ($2/52 \text{ g.cm}^{-3}$)، نقطه ذوب بالا (۲۴۵۰ درجه سانتی‌گراد)، مدول الاستیک بالا (۴۴۸ GPa)، پایداری شیمیایی، جذب نوترون و ... را دارد [۳-۱]. با این حال، ساخت سرامیک‌های کاربید بور با دانسیته بالا و به وسیله سینتر حالت جامد بسیار دشوار است که به علت پیوندهای کوالانت قوی، پلاستیسیته کم، نفوذ در خود پایین، مقاومت بالا در برابر لغزش مرز دانه و انرژی سطحی پایین کاربید بور خالص می‌باشد. کاربید بور خالص بدون کاربرد فشار و دماهای بالا، به سختی به دانسیته تئوری بالاتر از ۸۰ درصد خواهد رسید. افزودن برای این، حضور B_2O_3 که بر سطح ذرات کاربید بور می‌نشیند، سینتر پذیری را خراب می‌کند [۱ و ۴-۶]. افزودن بر سینتر پذیری ضعیف، به علت چقرمگی شکست پایین (کم‌تر از $2/2 \text{ MPa.m}^{1/2}$) نیز کاربرد کاربید بور محدود شده است [۷]. رسیدن به دانسیته ۱۰۰ درصد معمولاً با روش‌های پر هزینه پرس گرم در دماهای بالاتر از ۲۳۰۰ درجه سانتی‌گراد امکان پذیر است، ولی در یک قطعه کاملاً متراکم کاربید بور، حساسیت به شکست ترد همچنان باقی مانده و یک محدودیت اصلی بشمار می‌رود [۸ و ۹]. به همین علت مواد افزودنی بسیاری به عنوان کمک سینتر به کاربید بور افزوده شده‌اند که سبب تقویت سینتر فاز مایع شده و با افزایش نفوذ حجمی و نفوذ مرز دانه‌ای، تداخل‌ها کاهش و سینتر پذیری و سایر خواص بهبود یافته است. فاز مایع از راه دو مکانیزم افزایش دانسیته به وسیله لغزش فعال شده و مکانیزم محلول - رسوب دوباره و انتقال مواد منجر به افزایش نفوذ می‌شود [۱۰].

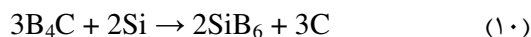
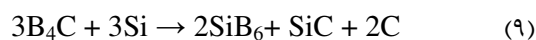
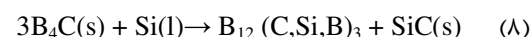
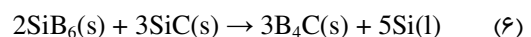
امروزه سینتر فاز مایع روشی توسعه یافته برای سینتر کاربیدهای سخت و از جمله کاربید بور متراکم با خواص مکانیکی بهبود یافته و قابل قیاس با سرامیک‌های غیر اکسیدی دارای پیوند کوالانت نظیر کاربید سیلیسیم و نیتريد سیلیسیم شده است [۱۱]. به این علت که از یک سو مشکلات سینتر را کاهش داده و از سوی دیگر، خواص ماده نظیر چقرمگی شکست، استحکام خمشی، مقاومت به خوردگی و ... را به گونه‌ای موثر بهبود داده است [۱۲].

است. در نرم افزار FactSage با مشخص نمودن ترکیب مواد اولیه، نوع اتمسفر، دما و فشار در هنگام سینتر می‌توان عامل‌های ΔG (میزان انجام پذیری یک واکنش)، ΔH (میزان گرمازا بودن واکنش) و واکنش‌های تعادلی در هر دما را بدست آورد. شکل ۱ که با استفاده از نرم افزار FactSage ترسیم شده است، تغییرات ترکیب (درصد وزنی) را بر حسب درجه حرارت سینتر نشان می‌دهد. گفتنی است که حضور فازهای SiB_3 ، SiB_4 و SiB_{14} به وسیله نرم افزار استفاده شده مشخص نشد، ولی در مقاله‌ها، حضور این فازها در کامپوزیت کاربید بور - سیلیسیم گزارش شده است [۱۳، ۲۲ و ۲۳]. این نمودار برای ترکیب کاربید بور و ۱۰ درصد وزنی سیلیسیم ترسیم شده است، در مقادیر کم‌تر از ۱۰ درصد وزنی نیز نمودار به همین صورت بدست آمده است.

همان‌گونه که در شکل ۱ مشاهده می‌شود، در حالت تعادلی در دماهای کم‌تر از ۲۰۰۰ درجه سانتی‌گراد فازهای SiC ، B_4C و SiB_6 در سامانه وجود دارند. به این معنی که بر اساس رابطه (۵) داریم:



با افزایش دما، واکنش بالا در جهت عکس پیش رفته و فازهای SiC و SiB_6 مصرف شده و فازهای B_4C و Si تشکیل می‌شوند. دمای ذوب سیلیسیم، ۱۴۱۰ درجه سانتی‌گراد است و در نتیجه، در دمای سینتر به صورت مذاب وجود دارد. همان‌گونه که در شکل ۱ نیز مشاهده می‌شود، از لحاظ ترمودینامیکی فاز Si مایع از ۲۰۰۰ درجه سانتی‌گراد در سامانه به صورت پایدار حضور داشته و می‌تواند شرایط را برای سینتر فاز مایع کاربید بور فراهم کند (رابطه (۶)). از دمای ۲۱۰۰ درجه سانتی‌گراد به بعد نیز بار دیگر فازهای SiC و SiB_6 در سامانه وجود دارند. رابطه‌های (۷) تا (۱۰) نیز در مقالات گزارش شده است [۲۳-۲۵].



سانتی‌گراد در اتمسفر آرگون و به مدت ۱/۵ ساعت صورت گرفت. آزمایش‌های دانسیته و آزمون صوت (برای بررسی مدول الاستیک و چقرمگی شکست) بر روی نمونه‌ها انجام شد و بمنظور بررسی فازهای تشکیل شده و ریزساختار نمونه‌ها نیز آنالیزهای پراش اشعه X (XRD, Philips, model XRG3100-PW3710) و SEM (Tescan, 25kV) صورت گرفت.

مدول الاستیسیته نمونه‌ها بر اساس استاندارد ASTM C769 و بر پایه تغییرات سرعت صوت در ماده بدست آمد. دستگاه مورد استفاده برای اندازه‌گیری سرعت صوت، ضخامت سنج مدل TC600 ساخت کشور کره بود. با اندازه‌گیری سرعت با فرکانس ۵ مگا هرتز و روابط (۱) و (۲) مدول هر نمونه محاسبه می‌شود.

$$E = C_V \rho v^2 \quad (۱)$$

$$C_V = \frac{(1+\nu)(1-2\nu)}{(1-\nu)} \quad (۲)$$

در این روابط، E مدول الاستیسیته بر حسب Pa، ρ دانسیته نمونه بر حسب kg/m^3 ، V سرعت صوت در نمونه بر حسب m/s ، C_V فاکتور پواسون و ν ضریب پواسون می‌باشد. ضریب پواسون نمونه نیز با استفاده از قانون اختلاط و بر اساس رابطه (۳) قابل محاسبه است. V_{Si} و $V_{\text{B}_4\text{C}}$ در این رابطه به ترتیب نشان دهنده ضرایب پواسون Si و B_4C و ν_{Si} و $\nu_{\text{B}_4\text{C}}$ نشان دهنده جزء حجمی Si و B_4C می‌باشند.

$$\nu = (\nu_{\text{B}_4\text{C}} \times \%V_{\text{B}_4\text{C}}) + (\nu_{\text{Si}} \times \%V_{\text{Si}}) \quad (۳)$$

مقدار چقرمگی شکست نیز از رابطه (۴) بدست آمد که در آن A ثابتی است که به جنس ماده بستگی ندارد و مقدار آن ۰/۰۱۶ است، E مدول الاستیسیته ماده بر حسب N/m^2 ، H سختی ویکرز بر حسب GPa، P نیروی اعمالی بر حسب N و C میانگین طول ترک از مرکز فرو رونده بر حسب m است [۲۱].

$$K_{\text{IC}} = A \times (P/C^{3/2}) \times (E/H)^{1/2} \quad (۴)$$

نتایج و بحث

در این بخش ابتدا اثر Si بر B_4C با استفاده از نرم افزار ترمودینامیکی FactSage بررسی شده و در ادامه نتایج بدست آمده از خواص فیزیکی و مکانیکی آورده شده

حضور فاز مایع در سامانه باشد. به علت بالا بودن دمای سینتر، ویسکوزیته کاهش یافته و با پر شدن تخلخل‌ها دانسیته افزایش می‌یابد. همچنین، مقادیر بیش‌تر سیلیسیم، فاز مایع بیش‌تری را در سامانه ایجاد کرده و بنابراین، تخلخل‌های بیش‌تری پر شده و دانسیته افزایش یافته است. به نظر می‌رسد که دو عامل متضاد بر مقدار دانسیته اثر دارند، عامل افزاینده بالا و عامل کاهنده‌ای که در اثر تشکیل فازهای با دانسیته پایین‌تر می‌باشد. هنگامی که مقدار سیلیسیم کم‌تر از ۷/۵ درصد وزنی است، عامل نخست (افزاینده) غلبه دارد و در مقادیر بالاتر از آن (افزودن ۱۰ درصد وزنی سیلیسیم به کامپوزیت) عامل دوم (کاهنده) حاکم است.

در شکل ۷ نتایج میکرو سختی بر حسب مقدار سیلیسیم نشان داده شده است. با افزایش درصد وزنی سیلیسیم در ترکیب کامپوزیت، ابتدا سختی افزایش و سپس کاهش یافته است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، نتایج بر گرفته شده از آزمایش میکرو سختی کاملاً با نتایج دانسیته منطبق است و نمونه‌ای که بیش‌ترین مقدار دانسیته نسبی را داشته است، بیش‌ترین میزان میکرو سختی را دارد. با افزایش میزان سیلیسیم در ترکیب کامپوزیت و در نتیجه، افزایش فاز مایع، تخلخل‌های بیش‌تری پر شده‌اند و این امر منجر به کاهش تخلخل و افزایش دانسیته و سختی کامپوزیت شده است. با این حال، با افزودن ۱۰ درصد وزنی سیلیسیم به ترکیب، سختی کاهش یافته است. به نظر می‌رسد که علت این امر به قانون اختلاطها فازها مربوط باشد؛ به این معنی که با افزایش درصد وزنی سیلیسیم در ترکیب و حضور فازهایی که سختی آن‌ها از کاربید بور کم‌تر است (مانند SiC ، Si و SiB_6)، سختی کاهش می‌یابد [۲۸]. همچنین، افزایش فاز مایع به علت افزایش درصد سیلیسیم در ترکیب و کاهش تخلخل‌ها و محبوس شدن تخلخل‌های کوچک بین دانه‌ها نیز می‌تواند منجر به کاهش سختی شود.

افزون بر این، کاهش سختی می‌تواند به علت تشکیل ریز ترک‌ها در فصل مشترک‌های بین دانه‌های کاربید بور و سیلیسیم باشد که در طول فرایند سرمایش صورت گرفته است و به علت عدم تطابق ضریب انبساط حرارتی می‌باشد. ضریب انبساط حرارتی B_4C

در شکل ۲ تغییرات انرژی آزاد گیبس برخی از این واکنش‌ها بر حسب دما گزارش شده است. این نمودار با استفاده از نرم افزار HSC Chemistry 6 رسم شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود با افزایش دمای سینتر، انرژی آزاد افزایش یافته و پس از یک محدوده دمایی مثبت شده و واکنش عکس صورت خواهد گرفت. این نتایج کاملاً با داده‌های بدست آمده از نرم افزار ترمودینامیکی Factsage همخوانی دارد. پس در دمای آزمایش افزون بر فازهای SiC ، C ، SiB_6 ، $B_{12}(C, Si, B)_3$ و B_4C اولیه، احتمال تشکیل فاز B_4C ثانویه نیز وجود دارد.

نمودار سه تایی بور، کربن و سیلیسیم در دماهای ۱۴۰۰ و ۲۵۰۰ درجه کلوین در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، در نمودار سه تایی فازهای SiC ، SiB_3 ، SiB_4 ، SiB_6 و SiB_{14} وجود دارند [۲۳ و ۲۵]. با این حال، شایان ذکر است که واکنش‌های احتمالی ذکر شده ممکن است به گونه کامل انجام نشوند و بخشی از مواد به شکل واکنش نکرده باقی بمانند و به دلیل این‌که مقدارشان کم است با XRD قابل شناسایی نباشند که در قسمت تصاویر ریزساختاری قابل مشاهده‌اند. در شکل ۴ آنالیز فازی کامپوزیت حاوی ۷/۵ درصد وزنی ذرات سیلیسیم نشان داده شده است که در آن افزون بر فازهای SiB_6 و کربن، فاز $B_{12}(C, Si, B)_3$ نیز قابل مشاهده است. در منابع بسیاری گزارش شده است که حضور این فاز منجر به بهبود خواص مکانیکی خواهد شد [۲۴-۲۷].

شکل ۵ تصاویر ریزساختاری نمونه‌های سینتر شده در دمای ۲۲۰۰ درجه سانتی‌گراد که حاوی ذرات سیلیسیم هستند را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، حضور ذرات سیلیسیم بسیار کم‌تر مشاهده شده و به نظر می‌رسد که ذرات سیلیسیم به مقدار زیادی در زمینه حل شده‌اند. همچنین، با افزودن ذرات سیلیسیم تا ۷/۵ درصد وزنی، فاز $B_{12}(C, Si, B)_3$ در سامانه تشکیل شده است. در شکل ۶ دانسیته نمونه‌های حاوی مقادیر گوناگون سیلیسیم در دمای ۲۲۰۰ درجه سانتی‌گراد آورده شده است. ترکیب حاوی ۷/۵ درصد وزنی سیلیسیم بالاترین میزان دانسیته را داراست. به نظر می‌رسد که علت این امر

تنش‌های پسماند از مکانیزم‌های عمده افزایش چقرمگی هستند که هرکدام به تنهایی یا به همراه مکانیزم‌های دیگر می‌توانند عمل کنند. به همین دلیل در بسیاری از موارد تعیین اینکه کدام مکانیزم باعث افزایش چقرمگی شده است، دشوار می‌باشد [۳۰].

نتیجه‌گیری

در این پژوهش اثر سیلیسیم بر سینترپذیری و خواص کاربرد بور بررسی شد. با افزایش میزان سیلیسیم تا ۷/۵ درصد وزنی، دانسیته نسبی، میکرو سختی، مدول الاستیک و تافنس شکست افزایش یافته و سپس کاهش می‌یابند. حضور فاز $B_{12}(C, Si, B)_3$ منجر به بهبود خواص مکانیکی در نمونه حاوی ۷/۵ درصد سیلیسیم شده و بیش‌ترین میزان دانسیته، میکرو سختی، مدول الاستیک و تافنس شکست برای این نمونه به ترتیب ۹۲ درصد، ۳۲/۲ GPa، ۳۰۸/۴۵ GPa و $4/09 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ بدست آمد.

$(K^{-1}) \times 10^{-6} \times 5/5$ و ضریب انبساط حرارتی سیلیسیم، $(K^{-1}) \times 10^{-6} \times 4/2$ است [۲۸].

مدول الاستیک نمونه‌ها در شکل ۸ نشان داده شده است. مدول به میزان تخلخل بسیار حساس است و با افزایش تخلخل و کاهش دانسیته نسبی، کاهش می‌یابد. مدول الاستیک و درصد تخلخل بر اساس رابطه (۱۱) با هم ارتباط دارند. در این رابطه E مدول الاستیک و P تخلخل نمونه سینتر شده است [۲۹].

$$E = 66.82 - 192.58 P - 1551.21 P^2 \quad (11)$$

همان گونه که در شکل ۸ مشاهده می‌شود، بیش‌ترین میزان مدول الاستیک برای نمونه‌های حاوی ۷/۵ درصد وزنی سیلیسیم، ۳۰۸/۴۵ GPa بدست آمده است. تغییرات چقرمگی شکست نمونه‌های کامپوزیت در شکل ۹ نشان داده شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود، تغییرات چقرمگی شکست کاملاً بر اساس تغییرات دانسیته است و با افزایش دانسیته، چقرمگی شکست نیز افزایش یافته است. به این معنی که در دمای ۲۲۰۰ درجه سانتی‌گراد، با افزودن سیلیسیم تا ۷/۵ درصد وزنی به ترکیب کامپوزیت، به علت کاهش تخلخل و افزایش دانسیته، استحکام افزایش یافته و بر اساس رابطه گریفیث، چقرمگی شکست نیز افزایش می‌یابد. با افزودن ۱۰ درصد وزنی سیلیسیم به ترکیب به علت کاهش دانسیته، چقرمگی شکست نیز کاهش یافته است.

در حالت کلی چقرمگی شکست کاربرد بور کم‌تر از $3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ است و مقدار بدست آمده با استفاده از رابطه گریفیث حدود $0/3 \pm 3/1 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ می‌باشد [۱]. ذکر این نکته ضروری است که شکست در کاربرد بور و در تمام دماها از نوع بین دانه‌ای است و حضور کربن آزاد باعث کاهش چقرمگی شکست می‌شود. بیش‌ترین مقدار چقرمگی شکست متعلق به نمونه حاوی ۷/۵ درصد وزنی ذرات سیلیسیم و به میزان $4/09 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ بدست آمده است.

برای کامپوزیت‌های ذره‌ای زمینه سرامیکی چندین مکانیزم جهت افزایش چقرمگی پیشنهاد شده است. بر این اساس، قفل شوئنگی^۱، انحراف ترک^۲، پل زدن ترک^۳ و

¹- Crack pinning

²- crack deflection

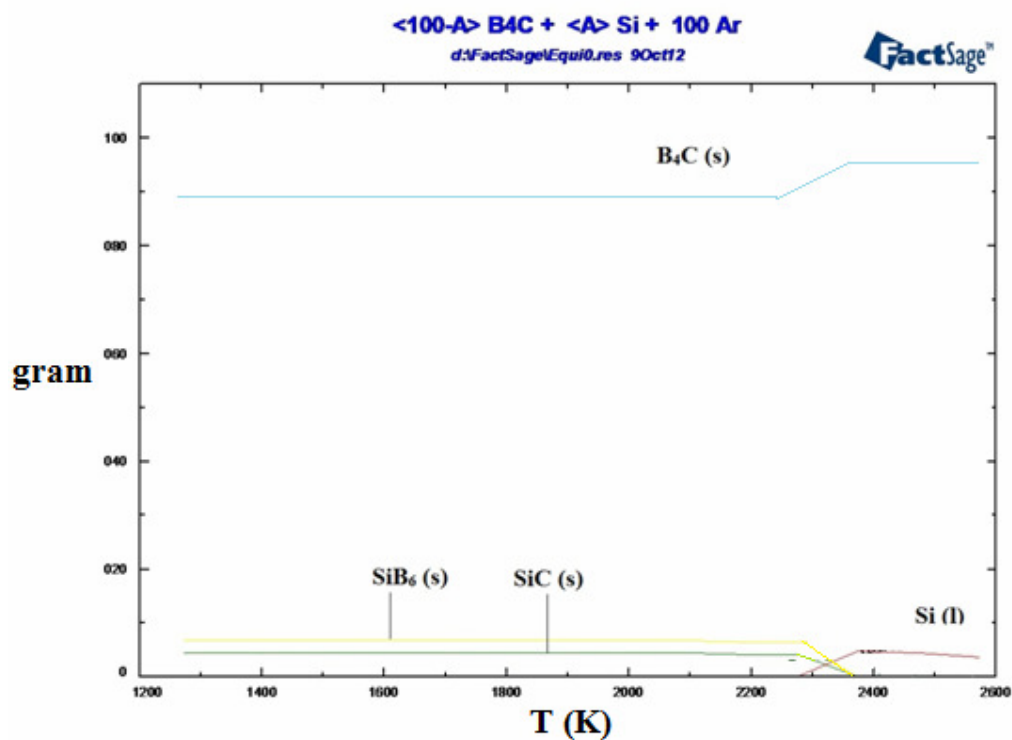
³- crack bridging

References

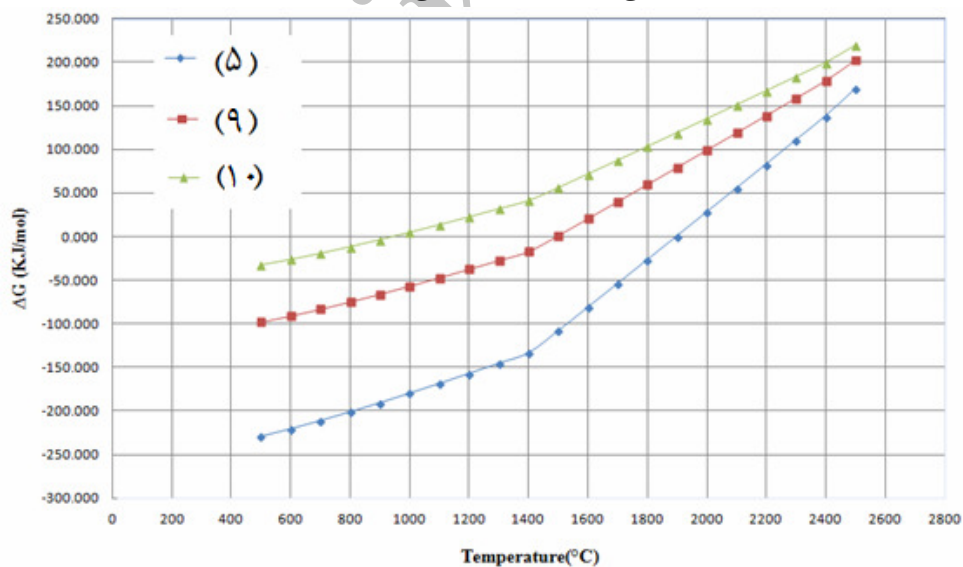
- 1- F. Thevenot, "A Review on Boron Carbide", Key Eng. Mater., Vol 56, pp 59–88, 1991.
- 2- K. Suri, C. Subramanian, J. K. Sonber and T. S. R. Ch. Murthy, "Synthesis and Consolidation of Boron Carbide: a Review", Int. Mat. Rev., Vol 55, pp 4- 40 2010.
- ۳- ع. یزدانی، "تولید کامپوزیت‌های نانوساختار آلومینیوم - کاربید بور به روش اتصال تجمعی نورد"، مجله مواد نوین، جلد ۱، شماره ۳، ص ۲۳-۳۲، ۱۳۹۰.
- 4- H. Ye, "Microstructure and Chemistry of Grain-Boundary Films and Triple - Junction Phases in Liquid-Phase Sintered SiC Ceramics", Ph. D. Thesis, Max-Planck-Institut für Intelligente System, China, pp 12-14, 2002.
- 5- R. F. Speyer and H. Lee, "Advances in Pressureless Densification of Boron Carbide", J. Mater. Sci., 39, 6017–6021, 2004.
- 6- O. N. Grigor'ev, T. V. Dubovik, N. D. Bega, O. D. Shcherbina, V. I. Subbotin, V. A. Kotenko, É.V. Prilutskii, A. A. Rogozinskaya, V.V. Lychko, I. L. Berezhinskii and L. M. Udovenko, "Effect of silicon-containing additives on the phase constitution and properties of boron Carbonitride Composites", Powder Metallurgy and Metal Ceramics, Vol 50, pp 194-201, 2011.
- 7- L. Peng, Y. Xinyan, R. Hongqiang and Y. Liang, "Microstructure and mechanical Properties of B_4C-TiB_2-Al Composites Fabricated by Vacuum Infiltration", Rare Metals, Vol 29, pp 92-97, 2010.
- 8- D. Radev, "Pressureless Sintering of Boron Carbide-Based Superhard Materials", Solid State Phenomena, 159, 145-148, 2010.
- 9- D. C. Halverson, "Processing of Boron Carbide-Aluminum Composites", J. Am. Cerum. Soc., 72, 775-780, 1989.
- 10- P. Larsson, N. Axen and S. Hogmark, "Improvements of the Microstructure and Erosion Resistance of Boron Carbide with Additives", J. Mat. Sci., 35, 3433 – 3440, 2000.
- 11- R. Telle, L.S. Sigl and K. Takagi, "Boride-Based Hard Materials", in: Ralf Riedel (Ed.), Handbook of Ceramic Hard Materials, 2, 819–945, 2000 (Chapter 7).
- 12- M. Lixin, G. Yunqi and L. Wenxin, "Experimental Study and Performance Analysis of New Ceramic Materials", Management and Service Science, pp 1-3 2010.
- 13- D. Panasyuk, V. D. Oreshkin and V. R. Maslennikova, "Kinetics of the Reactions of Boron Carbide with Liquid Aluminum, Silicon, Nickel and Iron", Poroshkovaya Metallurgiya, 199, 79, 1979.
- 14- M. Aizenshtein, I. Mizrahi, N. Froumin, S. Hayun, M. P. Dariel and N. Frage: "Interface Interaction in the $B_4C/(Fe-B-C)$ System", Mater. Sci. Eng. 495, 70–74, 2008.
- 15- I. Mizrahi, A. Raviv, H. Dilman, M. Aizenshtein, M. P. Dariel and N. Frage, "The Effect of Fe Addition on Processing and Mechanical Properties of Reaction Infiltrated Boron Carbide-Based Composites", J. Mater. Sci., 42, 6923–6928, 2007.
- 16- N. Frage, S. Hayun, S. Kalabukhov, and M. P. Dariel, "The Effect of fe Addition on the Densification of B_4C Powder by Spark Plasma Sintering", Powder Met. and Met. Ceram., 46, 11-12, 2007.
- 17- S. Yamada, K. Hirao, Y. Yamauchi and S. Kanzaki, "Densification behaviour and Mechanical Properties of Pressureless-Sintered B_4C-CrB_2 Ceramics", J. Mat. Sci., 37, 2002, 5007 – 5012.
- 18- S. Yamada, K. Hirao, Y. Yamauchi and Sh. Kanzaki, "Mechanical and Electrical Properties of B_4C-CrB_2 Ceramics Fabricated by Liquid Phase Sintering", Ceram. Int., 29, 299–304, 2003.
- 19- S. Yamada, K. Hirao, Y. Yamauchi

- and S. Kanzaki, "Sintering behavior of B_4C-CrB_2 Ceramics", *J. Mat. Sci. Let.*, 21, 1445 – 1447, 2002.
- 20- S. Yamada, K. Hirao, Sh. Sakaguchi, Y. Yamauchi and Sh. Kanzaki, "Microstructure and Mechanical Properties of $B_4C - CrB_2$ Ceramics", *Eng. Mat*, Vol 206, pp 811-814, 2001.
- 21- E. Rocha-Rangel, "Fracture Toughness Determinations by Means of Indentation Fracture", *Nanocomposites with Unique Properties and Applications in Medicine and Industry*, 22-38.
- 22- R. Telle and G. Petzow, "Reaction Sintering of Boron Carbide (B_4C) with Silicon and Titanium", *Horizons of Powder Metallurgy.*, Vol 2, pp 1155-1158, 1986.
- 23- M. Zhang, W. Zhang, L. Gao and Y. Zhang, "Fabrication and Microstructure of B_4C Matrix Composites by Hot-Pressing Sinter", *Advanced Materials Research*, Vol 368, pp 326-329, 2012.
- 25- Z. F. Chen, Y. C. Su and Y. B. Cheng: "Formation and Sintering Mechanisms of Reaction Bonded Silicon Carbide-Boron Carbide Composites", *Key Eng. Mater.*, 352, 207–212, 2007.
- 26- H. J. Seifert and F. Aldinger, "Phase Equilibria in the Si-B-C-N System", Springer – Verlag Berlin Heidelberg, 2002.
- 27- S. Hayun, N. Frage, and M.P. Dariel, "The Morphology of Ceramic Phases in $BxC-SiC-Si$ Infiltrated Composites", *J. Solid State Chem.*, 2006, 179, 2875-2879.
- 28- Sh. Hayun, A. Weizmann, M. P. Dariel, N. Frage, "Microstructural Evolution During the Infiltration of Boron Carbide with Molten Silicon", *J. of the European Ceramic Society* 30, 1007–1014, 2010.
- 29- F. Ye, Zh. Hou, H. Zhang and L. Liu, "Densification and Mechanical Properties of Spark Plasma Sintered B_4C with Si as a Sintering Aid", *J. Am. Ceram. Soc.*, Vol 93, pp 2956-2959, 2010.
- 30- R. S. Liebling, "Effect of Low Porosity on the Elastic Properties of Boron Carbide", *Mat. Res. Bull.* Vol 2, pp 1035-1040, 1967.
- 31- Sh. Ch. Sun, T. Sakamoto, K. Nakai, H. Kurishita, S. Kobayashi, J. Y. Xu, H. Cao, B. Gao, X. Bian, W. Y. Wu, G. F. Tu and S. Matsuda, "Microstructures and Mechanical Properties in B_4C-CeO_2 Ceramics", *J. Nucl. Mat.*, Vol 417, pp 659-662, 2011.

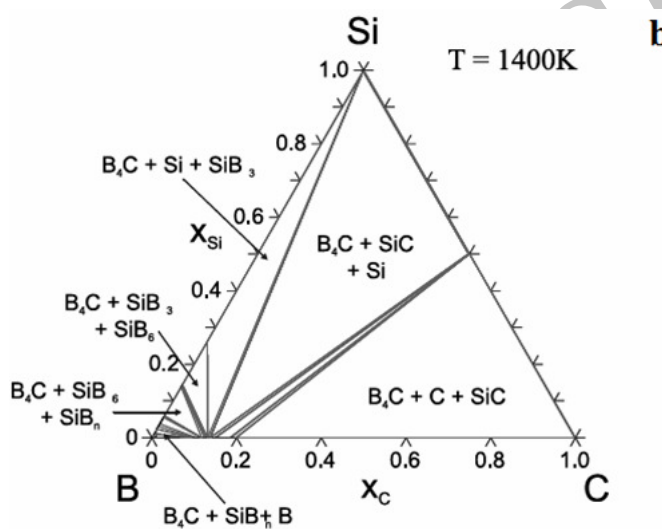
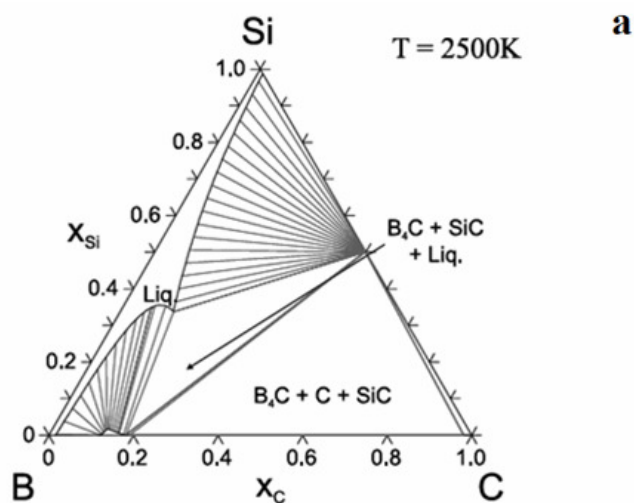
پیوست‌ها



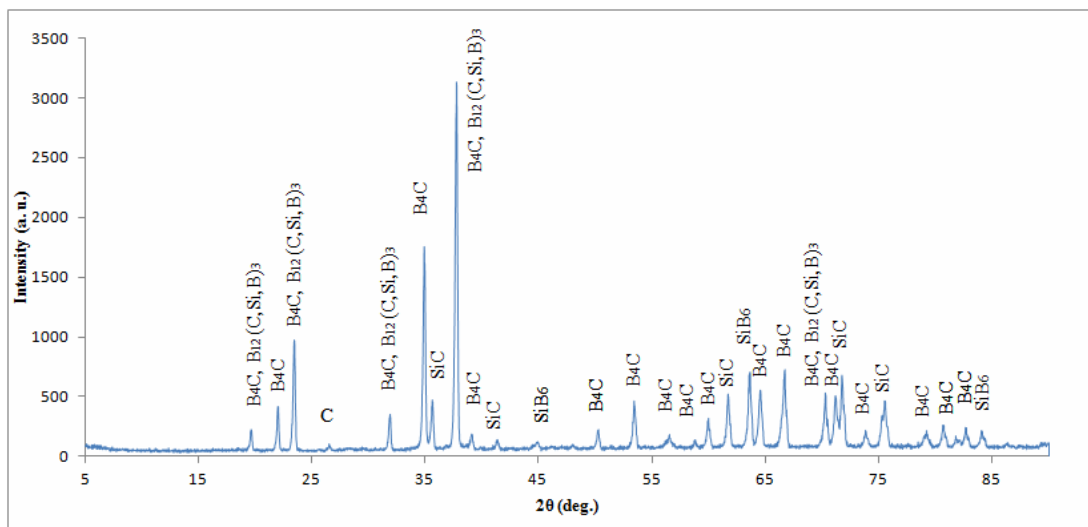
شکل ۱- نمودار درصد وزنی فازهای ترمودینامیکی در سامانه B_4C-Si بر حسب دما.



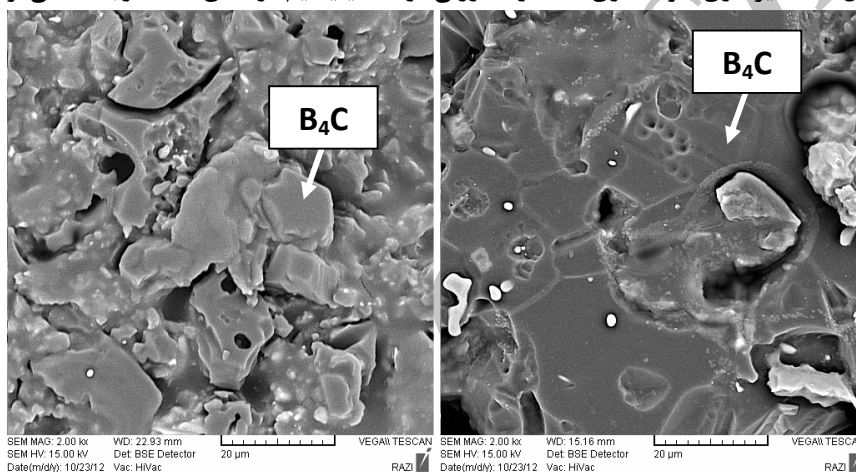
شکل ۲- تغییرات انرژی آزاد برخی از واکنش‌ها در سامانه کاربید بور - سیلیسیم بر حسب دما برای واکنش‌های (۵)، (۹) و (۱۰).



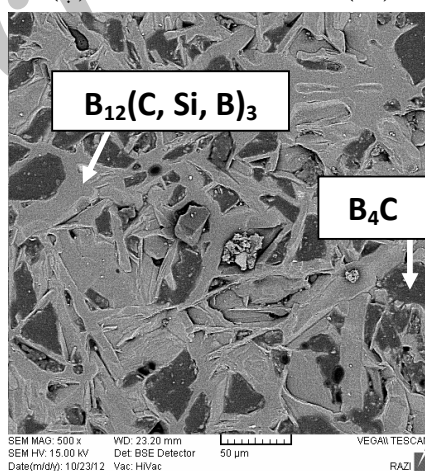
شکل ۳- بخش‌های هم‌دمای محاسبه شده در سامانه Si - B - C در دمای ۲۵۰۰ درجه کلوین و (b) دمای ۱۴۰۰ درجه کلوین [۲۵].



شکل ۴- آنالیز فازی نمونه حاوی ۷/۵ درصد وزنی ذرات سیلیسیم در دمای ۲۲۰۰ درجه سانتی‌گراد.

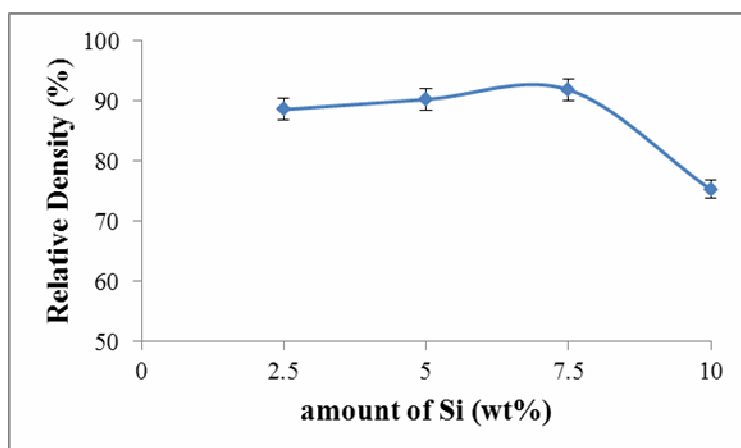


(الف) (ب)

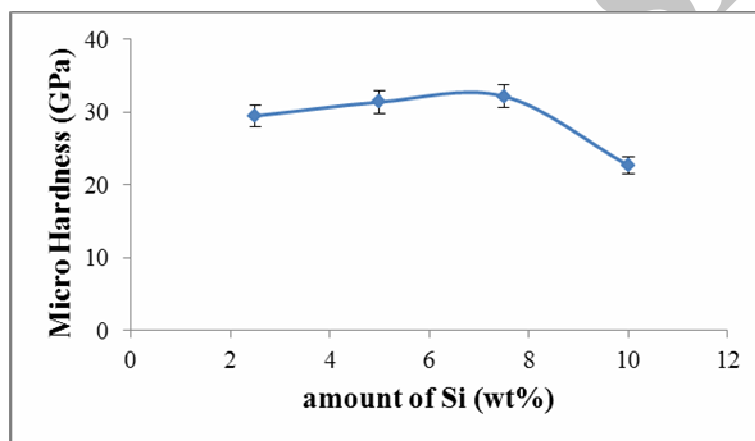


(ج)

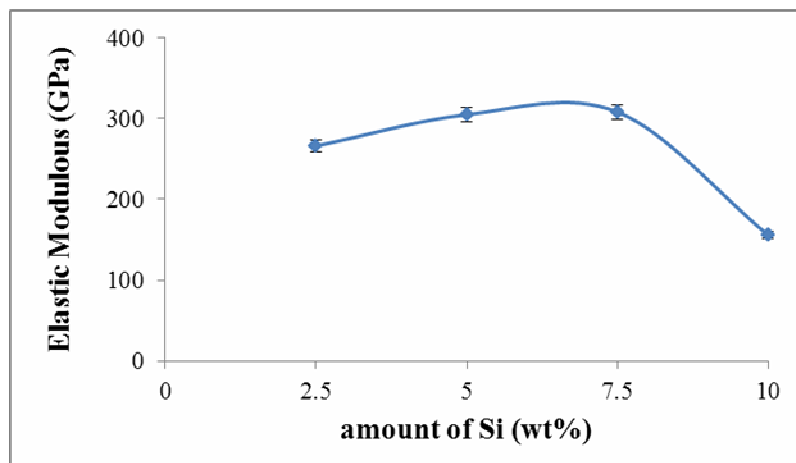
شکل ۵- ریزساختار نمونه‌های حاوی سیلیسیم سینتر شده در دمای ۲۲۰۰ درجه سانتی‌گراد حاوی (الف) ۲/۵ درصد وزنی سیلیسیم، (ب) ۵ درصد وزنی سیلیسیم و (ج) ۷/۵ درصد وزنی سیلیسیم.



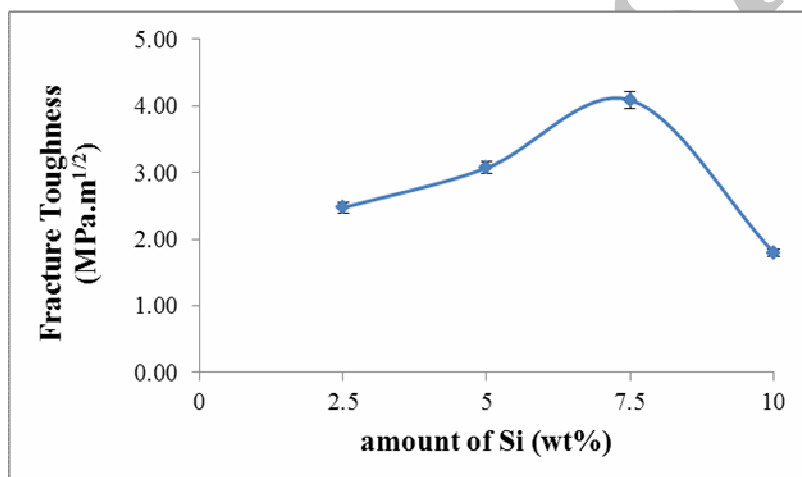
شکل ۶- دانسیته نسبی نمونه‌های کامپوزیتی با مقادیر گوناگون سیلیسیم و سینتر شده در دمای ۲۲۰۰ درجه سانتی‌گراد.



شکل ۷- میکرو سختی نمونه‌های کامپوزیتی با مقادیر گوناگون سیلیسیم و سینتر شده در دمای ۲۲۰۰ درجه سانتی‌گراد.



شکل ۸- مدول الاستیک نمونه‌های کامپوزیتی با مقادیر گوناگون سیلیسیم و سینتر شده در دمای ۲۲۰۰ درجه سانتی‌گراد.



شکل ۹- چقرمگی شکست نمونه‌های کامپوزیتی با مقادیر گوناگون سیلیسیم و سینتر شده در دمای ۲۲۰۰ درجه سانتی‌گراد.