

تأثیر آهن بر رفتار ترشوندگی و سینترپذیری کامپوزیت‌های کاربید بور

شهاب‌الدین ابراهیمی، مینا سعیدی حیدری*^۱، حمیدرضا بهاروندی و ناصر احسانی

دانشگاه صنعتی مالک اشتر

Minasaedi85@gmail.com

چکیده

کاربید بور به علت خواص فیزیکی، مکانیکی و شیمیایی یکی از مهمترین سرامیک‌های مهندسی در صنعت می‌باشد. این ماده پس از الماس و نیتريد بور با ساختار مکعبی، به‌عنوان سخت‌ترین ماده شناخته شده است؛ و به علت دانسیته پایین، سطح مقطع بالا برای جذب نوترون، پایداری شیمیایی و ... به‌عنوان ماده‌ای استراتژیک مطرح است. ساخت سرامیک‌های کاربید بور با دانسیته بالا به علت پیوندهای کووالانسی قوی، نفوذ در خود پایین، مقاومت بالا در برابر لغزش مرز دانه و انرژی سطحی پایین کاربید بور خالص بسیار مشکل است. به همین علت مواد افزودنی بسیاری به عنوان کمک سینتر به کاربید بور افزوده شده‌اند. این افزودنی‌ها باید علاوه بر این که سینتر پذیری کاربید بور را آسان می‌کنند اثر نامناسبی روی خواص آن نگذاشته و باعث بهبود آن‌ها شوند. آهن یکی از افزودنی‌هایی است که به جهت ایجاد فاز مایع باعث کاهش دمای زینتر و در نتیجه جلوگیری از رشد ذرات و افزایش خواص مکانیکی کاربید بور می‌شود. در این مقاله سعی شده است تا نقش آهن بر ترشوندگی و سینترپذیری کامپوزیت‌های کاربید بور مورد بررسی قرار گیرد.

کلمات کلیدی: کاربید بور، آهن، ترشوندگی، سینتر پذیری.

^۱. نویسنده مسئول

کاربید بور ماده‌ای با سختی بالا، دانسیته پایین، سطح مقطع بالا برای جذب نوترون و پایداری شیمیایی بالا است. این ماده پس از الماس و نیتريد بور مکعبی به عنوان سخت‌ترین ماده شناخته شده است [۱-۴].

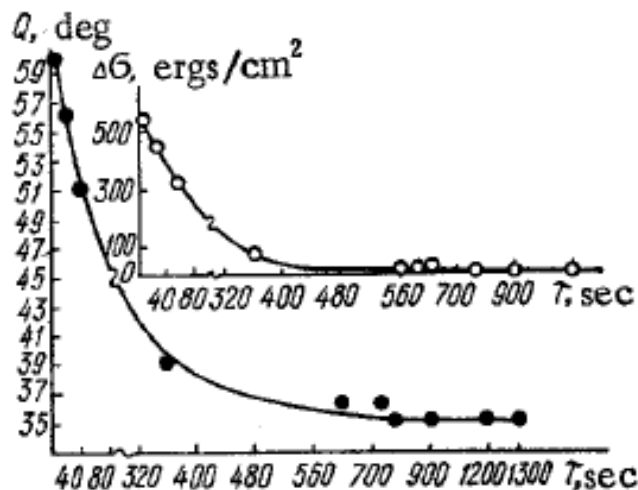
سرامیک B₄C به دلیل داشتن خواص منحصر به فردی که ذکر شد، کاربردهای گسترده‌ای در صنایع مختلف پیدا کرده است که کاربردهای مکانیکی (مثل گلوگاه نازل موشک‌ها، پوشش‌ها، به عنوان ساینده در تجهیزات صیقل کاری، کاربردهای زرهی و غیره)، کاربردهای شیمیایی (مثل بورونیزه کردن، تهیه بوریدها، ساخت محفظه‌های شیمیایی برای کار با اسیدها و قلیایی‌ها، سوخت جامد برای موشک‌ها و ...)، کاربردهای هسته‌ای (مثل حفاظت و کنترل راکتورهای هسته‌ای به علت قابلیت بالای جذب نوترون و ...) و کاربردهای الکتریکی (مثل استفاده در ترموکوپل‌ها تا دمای ۲۲۰۰°C تحت گاز نجیب یا اتمسفر خلاء) از جمله این کاربردها می‌باشند [۵، ۶].

محدودیت کاربرد B₄C، پایداری شیمیایی بالای آن بوده که بیشتر به خاطر دشواری زینتر آن به علت پیوند کوالانت قوی درون شبکه کریستالی آن می‌باشد. به دلیل نقطه ذوب بالا، روش مرسوم ساخت قطعات کاربید بور استفاده از پرس داغ می‌باشد که به تجهیزات پیشرفته با هزینه بسیار بالایی نیاز دارد. لذا برای تولید قطعات کاربید بور از نظر اقتصادی بهتر است که از روش زینتر بدون فشار پودر آن که نسبت به روش‌های مرسوم کم هزینه است، استفاده شود. حصول محصولی متراکم در اتمسفر خنثی یا خلا نیازمند پودرهای خالص و ریز کمتر از دو میکرون، دمای بالا (۲۴۷۳-۲۳۷۳°K) و فشاری در محدوده ۳۰-۴۰ MPa با پرس در حدود ۱۵-۴۵ دقیقه در قالب‌های گرافیتی می‌باشد، به همین دلیل برای سینتر بهتر، از کمک زینترها استفاده می‌شود که باعث کاهش دمای زینتر تا حدود ۲۱۷۳-۲۰۲۳°K می‌شوند. در شکل‌دهی پودر کاربید بور از کمک سینترهای فلزی مانند آهن، آلومینیوم، نیکل، مس و ... استفاده می‌شود. همچنین جهت کنترل اندازه دانه‌ها، از پودر کاربید سیلیسیم و یا کربن استفاده می‌شود. در راستای بهبود شرایط سینترپذیری B₄C با افزودن کمک سینترها تحقیقات وسیعی در چند دهه گذشته انجام شده و این تحقیقات همچنان در حال جریان است. بر طبق نتایج بدست آمده استفاده از برخی کمک سینترها باعث کاهش دمای سینتر می‌شود [۷-۹].

تاکنون اثر افزودنی‌های بسیاری مانند TiO₂ [۱۰، ۱۱]، TiB₂ [۱۲-۱۵]، Y₂O₃ [۱۶]، Al₂O₃ [۱۷]، TiC [۱۸]، Si [۱۹-۲۱]، Fe [۲۲] و ... بر سینترپذیری و خواص B₄C مورد بررسی قرار گرفته است. در این بین انگیزه استفاده از آهن، واکنش دادن آن با B₄C، تولید کربن آزاد و در نتیجه تشکیل فاز FeB می‌باشد. نقطه ذوب پایین FeB می‌تواند شرایط سینتر شدن فاز مایع را نیز تسهیل کند [۲۳]. سینتر فاز مایع حاکی از ترشدن جامد به وسیله محلول کربن - بور - آهن است. در واقع آهن به منظور کاهش دمای سینتر و در نتیجه جلوگیری از رشد ذرات و افزایش خواص مکانیکی بررسی شده است. در این مقاله سعی شده است که گزارش کاملی از تأثیر افزودن آهن بر ترشوندگی و سینترپذیری کامپوزیت‌های کاربید بور آورده شود.

۲- بررسی رفتار ترشوندگی در سیستم B₄C-Fe

بررسی‌های انجام شده بر رفتار ترشوندگی در سیستم کاربید بور - آهن محدود است. پاناسوک^۱ و همکارانش [۲۴] ترشوندگی در سیستم کاربید بور با مذاب فلزات آلومینیوم، سیلیسیوم، نیکل و آهن را مورد بررسی قرار داده‌اند. آن‌ها با اندازه گیری زاویه واکنشی و سرعت گسترش مذاب روی سطح کاربید بور به مطالعه در این سیستم پرداخته‌اند. در مذاب Fe زاویه تماس اولیه ۶۰ درجه بوده است که پس از ۱۰ دقیقه به ۳۶ درجه کاهش یافته و زاویه نهایی طبق شکل ۱، پس از ۲۵ دقیقه به ۳۵ درجه می‌رسد.



شکل (۱) نمودار تغییرات زاویه واکنشی Q و نیروی محرکه گسترش مذاب ΔG بر حسب زمان [۲۴].

آیزنشتین^۲ و همکارانش [۲۵] برای بررسی نقش آهن در سینتر پذیری و خواص B₄C، ترشوندگی سیستم B₄C/(Fe-C-B) را مورد بررسی قرار داده‌اند. آهن و آلیاژهای آن به همراه کربن و بور با زیرلایه کاربید بور واکنش داده و تشکیل منطقه‌ای شامل مخلوطی از FeB و گرافیت را می‌دهند. زوایای تماس ظاهری برای آلیاژهایی با غلظت متوسطی از بور و کربن نسبتاً کم هستند و در نتیجه سینتر فاز مایع در مخلوط B₄C-Fe امکان‌پذیر خواهد بود. مطالعات دیلاتومتری از سرعت‌های سینتر تأیید می‌کند که سینتر فاز مایع واقعاً رخ داده است و منجر به بهبود انتقال ماده شده است. زوایای تماس ماکروسکوپی به عنوان تابعی از میزان کربن یا بور در مذاب بعد از ۱۵ دقیقه تماس در ۱۴۵۰°C اندازه گیری شده و در جدول ۱ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود برای مذاب دوگانه Fe-C با افزایش مقدار کربن زاویه ترشوندگی زیاد می‌شود درحالی‌که در مذاب Fe-B با افزایش مقدار B زاویه ترشوندگی به آرامی کاهش می‌یابد.

¹. Panasyuk

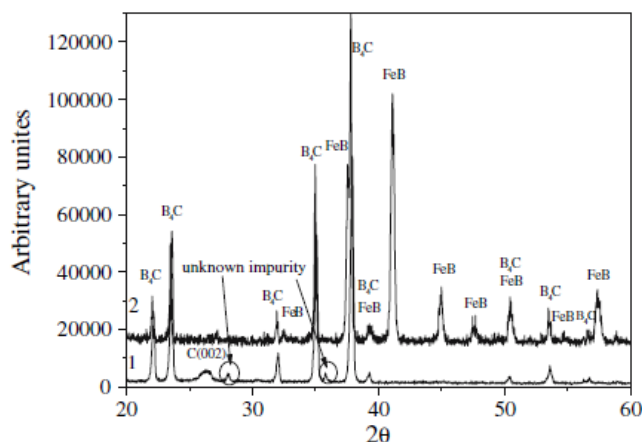
². Aizenshtein

جدول (۱) زوایای ترشوندگی و عمق ناحیه واکنش برای ترکیبات مختلف پس از ۱۵ دقیقه تماس در دمای 1450°C [۲۵]

Fe-B-C alloys (at.%)	Apparent contact angle	Depth of the interaction zone (μm)
Fe	$35^{\circ} \pm 3^{\circ}$	$100^{\circ} \pm 8^{\circ}$
Fe-17B	$30^{\circ} \pm 2^{\circ}$	$25^{\circ} \pm 4^{\circ}$
Fe-32B	$15^{\circ} \pm 3^{\circ}$	$40^{\circ} \pm 5^{\circ}$
Fe-1.4C	$36^{\circ} \pm 4^{\circ}$	$47^{\circ} \pm 18^{\circ}$
Fe-10C	$60^{\circ} \pm 3^{\circ}$	$40^{\circ} \pm 3^{\circ}$
Fe-3B-3C	$35^{\circ} \pm 3^{\circ}$	$33^{\circ} \pm 6^{\circ}$
Fe-23B-6C	$100^{\circ} \pm 5^{\circ}$	$32^{\circ} \pm 4^{\circ}$
Fe-28B-3C	$35^{\circ} \pm 3^{\circ}$	$19^{\circ} \pm 4^{\circ}$

۳- تأثیر آهن بر سینترپذیری B_4C

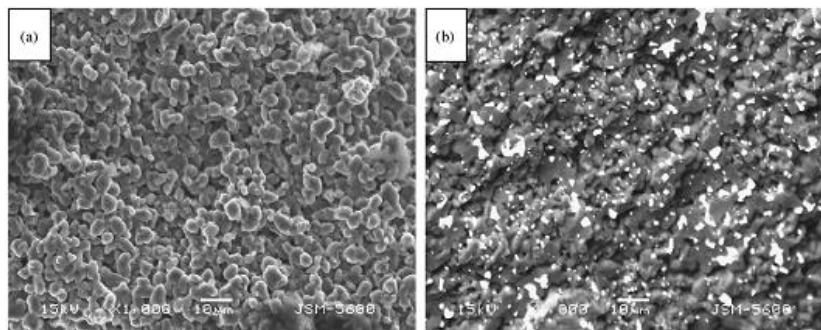
میزراهی^۱ و همکارانش [۲۳] نقش آهن را در سینتر پذیری و خواص B_4C به روش سینتر بدون فشار در دمای 1273°K و به مدت ۲ ساعت مورد بررسی قرار داده‌اند. الگوهای XRD پودر اولیه B_4C و نمونه حاوی ۵/۵ درصد حجمی آهن در شکل ۲ آورده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود در نمونه حاوی آهن، تنها دو فاز B_4C و FeB قابل تشخیص می‌باشند و طبق معادله (۱) هیچ پیکری که مربوط به کربن باشد مشاهده نمی‌شود. دلیل این پدیده می‌تواند وجود کربن حاصل از واکنش (۱) به صورت آمورف باشد. طبق محاسبات استوکیومتری (دانسیته کربن آمورف برابر 0.7 g/cm^3) مقدار این کربن می‌تواند بین ۲ تا ۳ درصد حجمی در مقابل افزودن ۳/۵ تا ۵/۵ درصد حجمی از Fe باشد.



شکل (۲) الگوهای XRD پودر اولیه B_4C : (۱) مخلوط کاربید بور و ۵/۵ درصد حجمی آهن (۲) بعد از عملیات حرارتی در دمای 1273°K به مدت ۲ ساعت [۲۳].

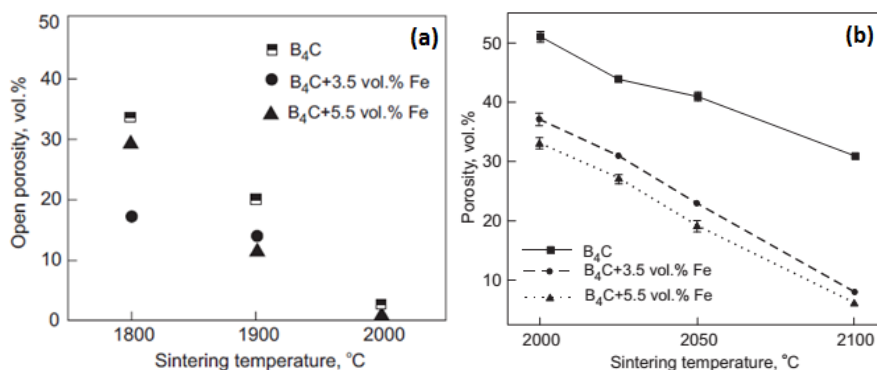
¹. Mizrahi

آیزنشتین^۱ و همکارانش [۲۵] نیز نقش آهن در سینتر پذیری و خواص B₄C را به روش سینتر بدون فشار در دمای ۲۲۴۳°K به مدت ۲ ساعت مورد بررسی قرار داده‌اند. تصاویر SEM پودر کاربید بور سینتر شده و مخلوط پودر کاربید بور و آهن در شکل ۳ نشان داده شده است.



شکل (۳) تصاویر ریزساختاری (a) B₄C و (b) B₄C-5/5 vol.% Fe سینتر شده در دمای ۲۲۴۳ K (ذرات سفید رنگ فاز FeB هستند) [۲۵].

فراگ^۲ و همکارانش [۲۶] اثر افزودن ۳/۵ و ۵/۵ درصد حجمی آهن به کاربید بور را با استفاده از روش سینتر جرقه پلازما در دماهای مختلف بررسی کرده‌اند. شکل ۴ مقدار تخلخل‌های باز را بر اساس دمای سینتر به روش SPS و سینتر بدون فشار برای درصدهای مختلف آهن نشان می‌دهد. همان‌طور که در شکل ۴-a مشخص است افزودن ۵/۵ درصد حجمی آهن امکان ساخت بدنه B₄C عاری از تخلخل باز به روش SPS را در دمای ۲۰۰۰°C و در زمان کوتاه می‌دهد. در حالی که در سینتر به روش بدون فشار این اتفاق در زمان‌های طولانی‌تر و دمای بالاتر رخ می‌دهد. حتی تحت این شرایط نیز مقدار تخلخل باز مخلوط حاوی ۵/۵ درصد حجمی آهن و سینتر شده در دمای ۲۱۰۰°C، ۷ درصد حجمی است (شکل ۴-b).

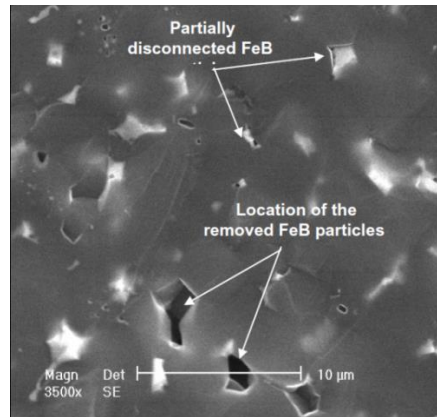


شکل (۴) مقدار تخلخل‌های باز بر حسب دمای سینتر به روش SPS برای مقادیر مختلف آهن [۲۶].

شکل ۵ تصویر SEM از نمونه سینتر شده به روش SPS در دمای ۲۰۰۰°C را نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود ریزساختار شامل زمینه B₄C است و ذرات FeB که به صورت مناطق روشن و به‌طور یکنواخت توزیع شده‌اند. لکه‌های تیره‌رنگ نیز در نتیجه حذف ذرات FeB از سطح پولیش شده ایجاد شده‌اند.

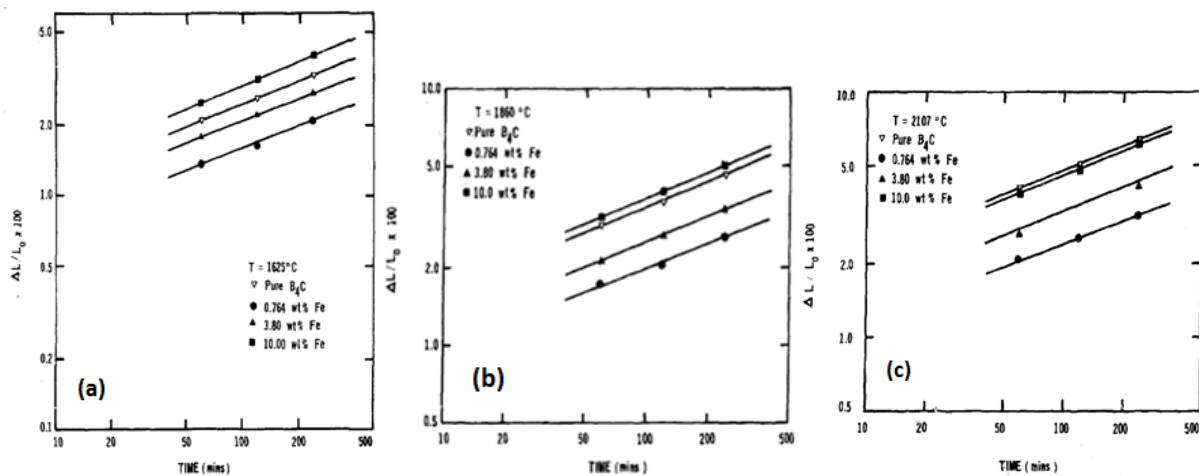
¹. Aizenshtein

². Frage



شکل (۵) تصویر SEM از سطح شکست کامپوزیت B₄C-FeB [۲۶].

لانچ^۱ و همکارانش [۲۷] اثر افزودن ۰/۷۵ تا ۱۰ درصد وزنی Fe را بر سینتر کاربید بور در دماهای ۱۶۲۵°C، ۱۸۶۰°C و ۲۱۰۷°C بررسی کرده‌اند. طبق بررسی آن‌ها افزودن ۰/۷۵ تا ۳/۸ درصد وزنی آهن، انقباض خطی را کاهش داده و فرایند سینتر را در همه دماها و زمان‌ها غیر فعال کرده است. با این حال افزودن ۱۰ درصد وزنی آهن در دماهای ۱۶۲۵°C و ۱۸۶۰°C، انقباض خطی را افزایش داده و فرایند سینتر را بهبود بخشیده است (شکل ۶).



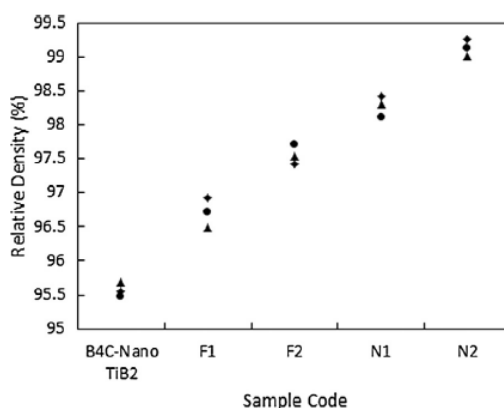
شکل (۶) تغییرات انقباض خطی با زمان سینتر در B₄C خالص و کامپوزیت B₄C-Fe در دماهای (a) ۱۶۲۵°C، (b) ۱۸۶۰°C و (c) ۲۱۰۷°C در اتمسفر آرگون [۲۷].

محققان بسیاری تأثیر افزودن آهن را در کنار دیبوریید تیتانیوم بر سینتر پذیری و خواص کاربید بور بررسی کرده‌اند [۱۴، ۱۵]. تاف^۲ و همکارانش [۲۸] با افزودن مقدار کمی آهن (۰/۵ درصد) به کامپوزیت‌های B₄C-TiB₂ بهبود خواص را مشاهده کرده‌اند. نتایج نهایی نشان می‌دهد که بیشترین مقدار دانسیته در سیستم حاوی ۵۰ درصد وزنی TiB₂ و ۵۰ درصد وزنی B₄C و ۰/۵ درصد وزنی Fe به مقدار ۹۹/۹ درصد دانسیته تئوری گزارش شده است. این بهبود به تشکیل فاز یوتکتیک در دمای ۱۳۴۰°C در حضور آهن نسبت داده شده است.

¹. Lange

². Tuffe

همچنین در این سیستم، مقدار استحکام خمشی 620 MPa و مقدار تافنس شکست $5/7 \text{ mpa}\sqrt{\text{m}}$ در دمای $^{\circ}\text{C}$ 1800 گزارش شده است. سختی برای این سیستم 2712 ویکرز گزارش شده است. کیم^۱ و همکارانش [۲۹] نیز گزارش کرده‌اند که سینتر بدون فشار مخلوط $\text{B}_4\text{C} - 10\text{wt}\% \text{TiB}_2 - 1\text{wt}\% \text{Fe}$ در دمای حدود $^{\circ}\text{C}$ 2150 منجر به دانسیته بالاتر از ۹۷ درصد شده است. آن‌ها گزارش کرده‌اند که تنها حضور یک درصد وزنی آهن منجر به تشکیل یک فاز مایع غنی از آهن در بین ذرات سرامیکی شده و دانسیته کامپوزیت‌های $\text{B}_4\text{C} - \text{TiB}_2$ را افزایش داده است [۲۳، ۲۶]. با افزایش میزان آهن به ۵ درصد وزنی رشد بیش از حد دانه‌ها مشاهده شده است. تراکم قابل توجه در حضور مقدار کم آهن با وجود واکنش‌های شیمیایی قوی و تشکیل فازهای جدید در فصل مشترک آلیاژ مذاب - کاربید بور، به علت سینتر فاز مایع است [۲۵]. لطیفی و همکارانش [۳۰] اثر افزودنی‌های Fe و Ni را تا ۲/۵ درصد حجمی روی خواص مکانیکی و ریزساختار کامپوزیت $\text{B}_4\text{C} - \text{TiB}_2$ بررسی کرده‌اند. در این پژوهش بررسی‌ها روی کامپوزیت با ۱۰ درصد حجمی TiB_2 همراه با ۰، ۱/۵ و ۲/۵ درصد حجمی آهن یا نیکل انجام شده است. آسیاب در محیط ایزوپروپانول و محفظه آسیاب WC انجام شده است. سپس نمونه‌ها با پرس ۸۰ مگاپاسکال شکل‌دهی شده و در دمای $^{\circ}\text{C}$ 2400 و زمان ۱/۵ ساعت سینتر شدند. شکل ۷ اثر افزودن آهن و نیکل را روی دانسیته کامپوزیت $\text{B}_4\text{C} - \text{TiB}_2$ برای ۳ نمونه در هر ترکیب نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود با افزودن ۲/۵ درصد حجمی آهن مقدار دانسیته نسبی از ۹۵/۵ درصد برای نمونه بدون افزودنی به ۹۷/۵ درصد افزایش یافته است. لطیفی و همکارانش تشکیل فاز مایع توسط FeB را عامل این بهبود دانسته‌اند. فاز مایع با مرطوب ساختن سطح ذرات جامد باعث حذف حفره‌ها، کاهش انرژی سطحی و تسهیل در انتقال جرم شده است. از دیگر اثرات وجود فاز FeB که در این مقاله به آن اشاره شده است می‌توان به کاهش تخلخل، کاهش جابه‌جایی مرز دانه‌ها و جلوگیری از رشد افراطی دانه‌ها اشاره کرد. اثر افزودن Ni روی بهبود خواص بیشتر از آهن گزارش شده که این امر به تر شونده‌گی بهتر ذرات در حضور Ni نسبت به آهن ربط داده شده است.



شکل (۷) دانسیته نسبی کامپوزیت $\text{B}_4\text{C} - \text{TiB}_2$. F1: نمونه حاوی ۱/۵ درصد حجمی آهن، F2: نمونه حاوی ۲/۵ درصد حجمی آهن، N1: نمونه حاوی ۱/۵ درصد حجمی نیکل و N2: نمونه حاوی ۲/۵ درصد حجمی نیکل [۳۰].

¹. Kim

یامادا^۱ و همکارانش [۳۱] خواص کامپوزیت پایه کاربید بور با ۲۰ درصد وزنی TiB₂ را به روش پرس گرم در دمای ۲۰۰۰ °C در زمان ۱ ساعت و فشار ۵۰ MPa تحت گاز آرگون بررسی کرده‌اند. این محققان از ۴ نوع پودر B₄C با نام‌های A، B، C و D با ویژگی‌های متفاوت استفاده نموده‌اند. در این سیستم مقدار ۰/۳ تا ۰/۵ درصد وزنی Al+Fe به صورت ناخالصی وارد سیستم شده است. خصوصیات ۴ پودر کاربید بور اولیه در جدول ۲ آورده شده است.

جدول (۲) خصوصیات پودرهای کاربید بور اولیه [۳۱]

		Powder A	Powder B	Powder C	Powder D
Mean particle size	(μm)	0.54	0.50	0.43	0.40
Specific surface area	(m^2/g)	17.6	21.0	15.3	22.4
Oxygen	(%)	1.7	2.5	2.0	3.6
Metal impurities	Fe (ppm)	260	2000	140	4000
	Al (ppm)	80	1200	50	1100

پس از اندازه‌گیری دانسیته نمونه‌ها، دانسیته کامل برای نمونه‌های B و D بدست آمده و دانسیته نمونه‌های A و C کمتر از ۹۸/۱ درصد و ۹۹/۷ درصد به دست آمده است. نتایج دانسیته و خواص مکانیکی در جدول ۳ آورده شده است. به نظر می‌رسد که پودرهای B و D به علت میزان بیشتر ناخالصی‌های آهن و آلومینیوم، دانسیته بیشتری دارند. در مقابل، میزان کم ناخالصی و نیز اندازه ذرات نسبتاً بزرگ در پودر A منجر به دانسیته کم آن شده است.

جدول (۳) دانسیته و خواص مکانیکی کاربید بور یکپارچه و نمونه‌های B₄C-TiB₂ [۳۱]

Sample	B ₄ C powder	Specimen	Theoretical density (g/cm^3)	Relative density (%)	Flexural strength (MPa)	Fracture toughness ($\text{MPa m}^{1/2}$)	TiB ₂ particle size (μm)
Sample A	Powder A	Monolithic B ₄ C	2.52	98.1	479	2.60	–
Sample A-T		B ₄ C–20 mol% TiB ₂	2.82	~100	659	2.49	1.07
Sample B	Powder B	Monolithic B ₄ C	2.52	~100	582	2.40	–
Sample B-T		B ₄ C–20 mol% TiB ₂	2.82	~100	866	3.20	2.20
Sample C	Powder C	Monolithic B ₄ C	2.52	99.7	615	2.61	–
Sample C-T		B ₄ C–20 mol% TiB ₂	2.82	~100	718	2.76	0.76
Sample D	Powder D	Monolithic B ₄ C	2.52	~100	480	2.47	–
Sample D-T		B ₄ C–20 mol% TiB ₂	2.82	~100	808	3.02	1.75

لی^۲ و همکارانش [۳۲] ریز ساختار و خواص کامپوزیت B₄C/(SiC,TiB₂) را مورد بررسی قرار داده‌اند. این کامپوزیت به روش پرس گرم پودرهای اولیه B₄C، Si₃N₄، SiC و TiC همراه با افزودنی‌های Al₂O₃ و Y₂O₃ در دماهای ۱۸۸۰–۱۸۰۰ °C تولید شده است. در طول فرایند آسیاب و به صورت ناخواسته آهن وارد سیستم شده که حضور آن توسط نتایج EDS تأیید شده است. در این پژوهش مقدار آهن اضافه شده بررسی نشده است اما خواص کامپوزیت نهایی همراه با حضور آهن در ادامه آورده شده است. برای نمونه حاوی ۶۰ درصد وزنی B₄C، ۲۰ درصد وزنی Si₃N₄، ۱۰ درصد وزنی Al₂O₃+Y₂O₃ و ۱۰ درصد وزنی SiC مقدار سختی HRA ۸۸/۶، استحکام خمشی ۵۵۴ MPa، تافنس شکست ۵/۶ mpa $\sqrt{\text{m}}$ و دانسیته نسبی ۹۵/۶ درصد گزارش شده است.

¹. Yamada

². Li

۴- نتیجه گیری

آهن یکی از افزودنی‌هایی است که به جهت ایجاد فاز مایع باعث کاهش دمای زینتر و در نتیجه جلوگیری از رشد ذرات و افزایش خواص مکانیکی B_4C می‌شود. پژوهشگران بسیاری ترشوندگی و تاثیر این ماده به تنهایی و به همراه TiB_2 یا SiC را بر خواص مکانیکی و سینترپذیری B_4C مورد بررسی قرار داده‌اند و گزارش شده است که با توجه به اینکه زوایای تماس ظاهری برای آلیاژهایی با غلظت متوسطی از بور و کربن نسبتاً کم هستند، در نتیجه سینتر فاز مایع در مخلوط B_4C-Fe امکان‌پذیر خواهد بود. بنابراین با افزودن این ماده ترکیبی از سینتر فاز مایع و سینتر فاز جامد صورت گرفته که منجر به افزایش سینترپذیری و تراکم B_4C می‌شود.

۵- منابع

[1] A. Suri, C. Subramanian, J. Sonber, T. Murthy, Synthesis and consolidation of boron carbide: a review, International Materials Reviews, Vol. 55, No. 1, pp. 4-40, 2010.

[2] H. Baharvandi, A. Hadian, Investigation on Addition of Kaolinite on Sintering Behavior and Mechanical Properties of B_4C , Journal of materials engineering and performance, Vol. 18, No. 4, pp. 433-437, 2009.

[3] H. Baharvandi, A. Hadian, H. Abdizade, N. Ehsani, Investigation on addition of talc on sintering behavior and mechanical properties of B_4C , Journal of materials engineering and performance, Vol. 15, No. 3, pp. 280-283, 2006.

[۴] م. سعیدی حیدری، ح. ر. بهاروندی، مروری بر تأثیر افزودنی‌های مختلف بر سینتر فاز مایع کامپوزیت‌های کاربید بور، فصلنامه سرامیک ایران، ۳۱، ۶۸-۵۷، ۱۳۹۱.

[5] D. Gosset, B. Provot, Boron carbide as a potential inert matrix: an evaluation, Progress in Nuclear Energy, Vol. 38, No. 3, pp. 263-266, 2001.

[6] A. Lipp, Boron Carbide: Production, Properties, and Applications: Battelle Northwest Laboratories, 1970.

[7] F. Thévenot, Boron carbide - a comprehensive review, Journal of the European Ceramic Society, Vol. 6, No. 4, pp. 205-225, 1990.

[8] L. Shi, Y. Gu, L. Chen, Y. Qian, Z. Yang, J. Ma, A low temperature synthesis of crystalline B_4C ultrafine powders, Solid state communications, Vol. 128, No. 1, pp. 5-7, 2003.

[9] M. Aghajanian, B. Morgan, J. Singh, J. Mears, R. Wolffe, A new family of reaction bonded ceramics for armor applications, Ceramic transactions, Vol. 134, pp. 527-539, 2002.

[10] M. Saeedi Heydari, H. Baharvandi, K. Dolatkah, 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.

[11] L. Levin, N. Frage, M. Dariel, The effect of Ti and TiO_2 additions on the pressureless sintering of B_4C , Metallurgical and Materials Transactions A, Vol. 30, No. 12, pp. 3201-3210, 1999.

[12] H. Baharvandi, A. Hadian, Pressureless Sintering of TiB_2-B_4C Ceramic Matrix Composite, Journal of materials engineering and performance, Vol. 17, No. 6, pp. 838-841, 2008.

[13] H. R. Baharvandi, A. Hadian, A. Alizadeh, Processing and Mechanical Properties of Boron Carbide-Titanium Diboride Ceramic Matrix Composites, Applied Composite Materials, Vol. 13, No. 3, pp. 191-198, 2006.

[14] M. Saeedi Heydari, H. Baharvandi, Effect of different additives on the sintering ability and the properties of B_4C-TiB_2 composites, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, Vol. 51, pp. 61-69, 2015.

[15] M. Saeedi Heydari, H. R. Baharvandi, Comparing the effects of different sintering methods for ceramics on the physical and mechanical properties of B₄C–TiB₂ nanocomposites, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, No. 51, pp. 224-232, 2015.

[16] H. R. Baharvandi, A. Hadian, A. Abdizadeh, N. Ehsani, Investigation on addition of ZrO₂-3 mol% Y₂O₃ powder on sintering behavior and mechanical properties of B₄C, *Journal of materials science*, Vol. 41, No. 16, pp. 5269-5272, 2006.

[17] H. W. Kim, Y. H. Koh, H. E. Kim, Densification and mechanical properties of B₄C with Al₂O₃ as a sintering aid, *Journal of the American Ceramic Society*, Vol. 83, No. 11, pp. 2863-2865, 2000.

[18] L. Sigl, Processing and mechanical properties of boron carbide sintered with TiC, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 18, No. 11, pp. 1521-1529, 1998.

[19] O. Grigor'ev, T. Dubovik, N. Bega, O. Shcherbina, V. Subbotin, V. Kotenko, É. Prilutskii, A. Rogozinskaya, V. Lychko, I. Berezhinskii, Effect of silicon-containing additives on the phase constitution and properties of boron carbonitride composites, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Vol. 50, No. 3, pp. 194-201, 2011.

[۲۰] م. سعیدی حیدری، ح. ر. بهاروندی، ن. احسانی، بررسی اثر اندازه ذرات سیلیکون بر زینتر بدون فشار نانو کامپوزیت‌های کاربید بور، *علم و مهندسی سرامیک*، ۲، ۲، ۵۵-۷۲، ۱۳۹۲.

[۲۱] م. سعیدی حیدری، ح. ر. بهاروندی، ن. احسانی، تحلیل ترمودینامیکی سینتر بدون فشار نانو کامپوزیت B₄C-Si به کمک نرم افزار Factsage، *مجله مواد نوین*، ۴، ۳، ۷۹-۹۰، ۱۳۹۳.

[22] M. M. Mohammadi Samani, H. R. Baharvandi, H. Abdizade, Pressureless sintering of B₄C-nanocomposite by addition of Fe and Ni as sintering aids, in 3rd international conference on ultrafine grained and nanostructured materials 2011.

[23] I. Mizrahi, A. Raviv, H. Dilman, M. Aizenshtein, M. Dariel, N. Frage, The effect of Fe addition on processing and mechanical properties of reaction infiltrated boron carbide-based composites, *Journal of materials science*, Vol. 42, No. 16, pp. 6923-6928, 2007.

[24] A. Panasyuk, V. Oreshkin, V. Maslennikova, Kinetics of the reactions of boron carbide with liquid aluminum, silicon, nickel, and iron, *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Vol. 18, No. 7, pp. 487-490, 1979.

[25] M. Aizenshtein, I. Mizrahi, N. Froumin, S. Hayun, M. Dariel, N. Frage, Interface interaction in the B₄C/(Fe–B–C) system, *Materials Science and Engineering: A*, Vol. 495, No. 1, pp. 70-74, 2008.

[26] N. Frage, S. Hayun, S. Kalabukhov, M. Dariel, The effect of Fe addition on the densification of B₄C powder by spark plasma sintering, *Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Vol. 46, No. 11-12, pp. 533-538, 2007.

[27] R. Lange, Z. Munir, J. Holt, Sintering kinetics of pure and doped boron carbide, *California Univ., Livermore (USA). Lawrence Livermore Lab.*, pp. 1979.

[28] S. Tuffe, J. Dubois, G. Fantozzi, G. Barbier, Densification, microstructure and mechanical properties of TiB₂-B₄C based composites, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Vol. 14, No. 5, pp. 305-310, 1996.

[29] D. K. Kim, C. H. Kim, Pressureless sintering and microstructural development of B₄C-TiB₂ sub 2 composites, *Advanced Ceramic Materials;(USA)*, Vol. 3, No. 1, 1988.

[30] H. Latifi, A. Moradkhani, H. Baharvandi, J. Martikainen, Fracture toughness determination and microstructure investigation of a B₄C–NanoTiB₂ composite with various volume percent of Fe and Ni additives, *Materials & Design*, Vol. 62, pp. 392-400, 2014.

[31] S. Yamada, K. Hirao, Y. Yamauchi, S. Kanzaki, High strength B₄C–TiB₂ composites fabricated by reaction hot-pressing, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 23, No. 7, pp. 1123-1130, 2003.

[32] A. Li, Y. Zhen, Q. Yin, L. Ma, Y. Yin, Microstructure and properties of (SiC, TiB₂)/B₄C composites by reaction hot pressing, *Ceramics international*, Vol. 32, No. 8, pp. 849-856, 2006.