مروری بر تاثیر افزودنی‌های فلزی در سینتر بدون فشار سرامیک کاربید بور

شهاب‌الدین صفوی، حمیدرضا بهاروندی، ناصر احسانی

دانشگاه صنعتی مالک اشتر

چکیده: کاربید بور (B_4C) 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 سینتر پذیری و چقرمگی شکست پایین نسبتا محدود شده است. به دست آوردن کاربید بور با دانسیته بالا بدون افزودنی در سینتر بدون فشار غیرممکن است. در این مقاله اثر افزودنی‌های فلزی مختلف که منجر به افزایش فاز مذاب در سیستم کاربید بور می‌شوند، بررسی شده است. افزودن برخی از این مواد علاوه بر افزایش خواص مکانیکی محصول نهایی منجر به افزایش دانسیته کاربید بور تا ۹۹ درصد شده است.

کلمات کلیدی: کاربید بور (B_4C)، سینتر بدون فشار، دانسیته، خواص مکانیکی.



مهندس شهاب الدین صفوی، نویسنده‌ی اول مقاله، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

* Shahabsafavi89@gmail.com

۱- مقدمه

کاربید بور به علت خواص فیزیکی، مکانیکی و شیمیایی یکی از مهمترین سرامیک‌های مهندسی در صنعت می‌باشد. این ماده پس از الماس و نیترید 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[۴-۱]. کاربید بور به علت نقطه ذوب بالا و پایداری حرارتی کاربرد بسیاری به‌عنوان ماده دیرگداز دارد، همچنین به علت دانسیته کم و سختی بالا، کاربرد بالستیکی داشته و به‌عنوان جاذب اشعه نوترون در کاربردهای هسته‌ای نیز به کار می‌رود [۵]. چسبندگی خوب و مقاومت به دمای بالای کاربید بور منجر به کاربرد آن به‌عنوان پوشش برای گلویی‌های گرافیتی نازل موشک شده است[۶]. سرامیک کاربید بور خالص نمی‌تواند دانسیته‌ای بالاتر از ۸۰٪ دانسیته تئوری حتی در دمای بالاتر از ۲۳۰۰ درجه سانتی‌گراد داشته باشد. کاربید بور با نسبت اتمی مشخص در نزدیکی نقطه ذوب دانسیته آن حداقل تا ۹۰ درصد دانسیته تئوری است. اگرچه می‌توان سرامیک کاربید بور کاملا متراکم از طریق سینتر پرس گرم در دمای بالای ۲۱۰۰ درجه سانتی‌گراد ساخت اما سینتر بدون فشار می‌تواند از ماشینکاری پرهزینه که برای اشکال پیچیده بکار می‌رود جلوگیری کند و این روش برای تولیدات در مقیاس بزرگ مناسب است. سینتر بدون فشار ساده‌ترین روش مرسوم در فشار اتمسفر (۰/۱ Mpa) برای تولید محصولات است. بیشتر محققان تلاش دارند که سینتر بدون فشار سرامیک کاربید بور را مطالعه کنند که با افزودن انواع مختلف کمک سینترها می‌توانند دانسیته را در یک فرایند سینتر معمولی افزایش دهند [۷]. در این تحقیق سعی شده است که تاثیر افزودنی‌های فلزی مختلف بر سینتر بدون فشار کاربید بور بررسی شود.

۲- تاثیر افزودنی‌های فلزی بر سینتر کاربید بور

افزودنی‌های فلزی به دلیل ایجاد فاز مذاب می‌توانند به‌عنوان کمک سینتر به سرامیک کاربید بور اضافه شوند. به دو روش می‌توان کمک سینترهای فلزی را به سرامیک کاربید بور اضافه کرد:

۱) می‌توان افزودنی را با پودر کاربید بور ترکیب کرد، مخلوط را تحت پرس سرد قرار داد و سپس سینتر کرد.

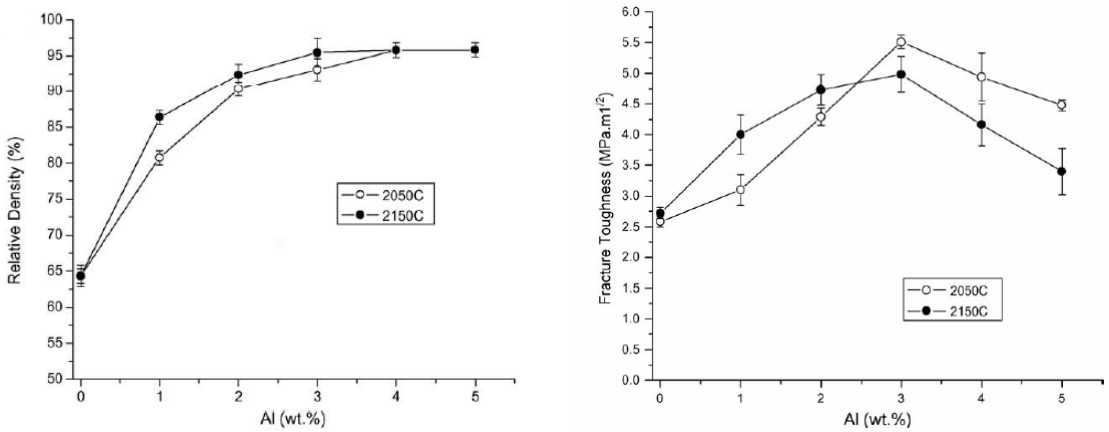
[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-26]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1398.3.59.2.9]

۲) افزودنی می‌تواند در حالت فاز مذاب یا بخار در ترکیب کاربید بور تحت پرس سرد نفوذ کند.
برای رسیدن به یک کامپوزیت کاملا متراکم، ترشوندگی خوب بین کاربید بور و افزودنی فلزی ضروری است.
به جهت اثربخشی در بهبود دانسیته و همچنین وزن پایین سرامیک کاربید بور، معمولا افزودنی‌های فلزی در تولید سرامیک‌های کاربید بور انتخاب می‌شوند.

۲-۱- آلومینیوم

آلومینیوم فلزی غیر سمی است که دارای دانسیته پایین و انعطاف‌پذیری بالا می‌باشد. گزارش‌ها حاکی از آن است که کامپوزیت B_4C-Al می‌تواند چقرمگی بالا و سختی بالا در یک ساختار سبک وزن ارائه دهد؛ بنابراین از آلومینیوم به‌عنوان یک افزودنی برای افزایش دانسیته سرامیک کاربید بور در دمای پایین استفاده می‌شود [۸].مشهدی و همکارانش [۹] اثر افزودن آلومینیوم را بر سینتر کاربید بور به روش سینتر بدون فشار بررسی کرده‌اند. در شکل ۱، نمودارهای تغییرات دانسیته و چقرمگی شکست کامپوزیت‌های کاربید بور- آلومینیوم برحسب افزایش میزان آلومینیوم پس از سینتر در دماهای ۲۰۵۰ و ۲۱۵۰ درجه سانتی‌گراد در اتمسفر آرگون آورده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود با افزودن ۴ درصد وزنی آلومینیوم، دانسیته به ۹۵ درصد افزایش یافته است. آلومینیوم مذاب با کاربید بور واکنش داده و تشکیل فازهای سرامیکی جامد مثل Al_3BC و AlB_2 را می‌دهد که منجر به کاهش تخلخل و انقباض شده است. آلومینیوم باقیمانده به‌وسیله دو مکانیزم پل زدن ترک و تغییر فرم پلاستیک ذرات آلومینیوم و تنش حرارتی باقیمانده، می‌تواند منجر به افزایش چقرمگی شکست گردد. ممکن است ترک‌های ریزی در اطراف ذرات آلومینیوم ایجاد شود که به علت عدم انطباق ضریب انبساط حرارتی آلومینیوم و کاربید بور است. همچنین به نظر می‌رسد که فعل و انفعالات بین ترک‌ها و فاز آلومینیوم نرم‌تر یا انحراف ترک به‌وسیله ریزترک‌ها در اطراف ترکیب‌های فازی آلومینیوم، منجر به افزایش چقرمگی شکست شده است. چقرمگی شکست با افزودن بیش از ۳ درصد وزنی آلومینیوم و در دماهای بالاتر سینتر، کاهش یافته است. علت این امر افزایش اندازه دانه بوده که منجر به کاهش طول پل زدن ترک و درنتیجه کاهش چقرمگی شکست شده است [۹].



شکل ۱- تاثیر افزودن آلومینیوم بر دانسیته نسبی و چقرمگی شکست کامپوزیت کاربید بور -آلومینیوم [۹].

با توجه به مقدار آلومینیوم و شرایط فرآیند، چندین فاز دیگر مانند AlB_2، AlB_{12}، Al_4C_3، $AlB_{12}C_2$، $AlB_{24}C_4$، $AlB_{40}C_4$، $AlB_{48}C_2$، Al_3BC، $Al_3B_{48}C_2$ و $Al_4B_{1-3}C_4$ نیز ممکن است تشکیل شوند [۱۰].

۲-۲-سیلیسیم

سیلیسیم با وزن سبک یک نوع افزودنی شبه فلزی هست که می‌تواند بطور موثر دانسیته سرامیک کاربید بور را افزایش دهد. استیبس[1] و تامپسون[2] [۱۱] از سیلیسیم به‌عنوان افزودنی کمک سینتر استفاده کردند. آنها اظهار داشتند که با سینتر بدون فشار،

[1] Stibbs
[2] Thompson

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-26]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1398.3.59.2.9]

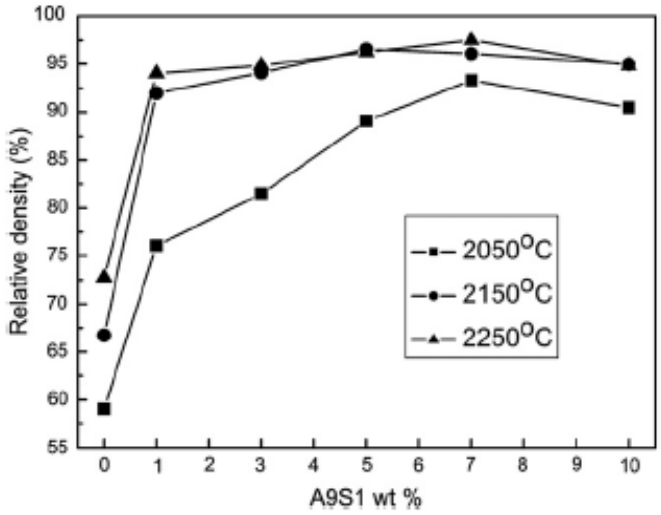
دانسیته نسبی ترکیب کاربید بور و سیلیسیم با ۱۰ درصد وزنی و ۵ درصد وزنی در دمای سینتر ۲۱۰۰ درجه سانتی‌گراد می‌تواند تا ۹۹/۲ درصد و۱۰۰ درصد افزایش یابد.

کای[1] و همکاران [۱۲] اثر افزودن سیلیسیم بر خواص سرامیک کاربید بور را بررسی کردند. آنها دریافتند که سیلیسیم می‌تواند به حالت جامد به کاربید بور برسد و $B_{12}(B,C,Si)_3$ شکل می‌گیرد. درهم‌کنش سیلیسیم در کاربید بور شبیه افزایش غلظت بور در B_xC است. خواص ترموالکتریک سرامیک کاربید بور را می‌توان با افزودن سیلیسیم به کاربید بور بهبود داد. درحالی که اگر کربن درون کاربید بور شروع به مصرف شدن کند نتیجه معکوس می‌دهد.

وی[2] و همکاران [۱۳] اظهار داشتند زمانی که سیلیسیم به سرامیک کاربید بور اضافه می‌شود، سیلیسیم با کربن آزاد و ساختار جامد کاربید بور واکنش می‌دهد. با این حال، فاز عمده کریستال، سرامیک کاربید بور و کاربید سیلیسیوم است.

۲-۳- آلومینیوم - سیلیسیم

آلومینیم و سیلیسیم هر دو را می‌توان به‌عنوان افزودنی‌های مخصوص سینتر بدون فشار برای سرامیک کاربید بور استفاده کرد. بنابراین برخی از محققان به بررسی اثر افزودنی‌های دوتایی Al-Si بر دانسیته در سینتر بدون فشار سرامیک کاربید بور پرداختند. ژو[3] و همکاران [۱۴] استفاده از افزودنی‌های دوتایی Al-Si برای افزایش دانسیته کاربید بور مورد استفاده قرار داد و دریافت که بیشتر فضای شبکه‌ی دانه‌های کاربید بور توسط اتم‌های آلومینیوم اشغال شده است، درنتیجه یک فضای کمی در داخل شبکه کاربید بور برای اتم سیلیسیم باقی می‌ماند. بنابراین دیگر اتم‌های سیلیسیم در مرزدانه‌های کاربید بور باقی می‌مانند، که سبب می‌شوند رشد دانه مختل گردد. به عبارت دیگر، مواد افزودنی دوتایی Al-Si می‌توانند یک ریزساختار بهبود یافته را نسبت به افزودنی تکی آلومینیوم یا سیلیسیم تولید کنند. باتوجه به شکل ۲ دانسیته نسبی سرامیک کاربید بور با افزودن ۵ درصد Al-Si بعد از سینتر در دمای ۲۲۵۰ درجه سانتی‌گراد به ۹۵/۷ درصد می‌رسد. آنها اظهار کردند که استحکام خمشی، چقرمگی شکست و سختی ویکرز می‌تواند به ترتیب ۲۸۳/۳±۳۳/۳ MPa، ۲/۹±۰/۴ $MPa.m^{1/2}$ و ۳۱/۵±۰/۸ GPa برسد.



شکل ۲- تغییرات دانسیته نمونه‌های سینتر شده در دماهای سینتر ۲۰۵۰، ۲۱۵۰ و ۲۲۵۰ درجه سانتی گراد [۱۴].

فرگ[4] و همکاران [۱۵] از روش نفوذ آلیاژ Al-Si به سرامیک کاربید بور استفاده کرد. این روش باعث می‌شود آلیاژ Al-Si مذاب به‌وسیله نیروی مویین بین نفوذگرها و زمینه سرامیک کاربید بور و یا به‌وسیله فشارهای خارجی، در محدوده دمایی ۶۰۰ تا ۱۵۰۰ درجه سانتی‌گراد نفوذ کند. این روش از تشکیل فاز Al_4C_3 که انتظار می‌رود برای خواص مکانیکی مضر باشد، جلوگیری کند. حضور سیلیسیم می‌تواند تشکیل Al_4C_3 را سرکوب کند، نفوذ آلیاژ مذاب را تسریع دهد و ترشوندگی را بهبود بخشد. سختی

[1] Cai
[2] Wei
[3] Xu
[4] Frage

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-26]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1398.3.59.2.9]

کامپوزیت‌های نفوذ داده شده به GPa ۱/۸±۲۵/۵ افزایش می‌یابد، که خیلی زیاد نیست. کوموزاوا[1] و همکاران [۱۶] اثر کمک سینتر مخلوط گازی Al و Si بر روی دانسیته کاربید بور بررسی کرد. کمک سینتر گازی باعث می‌شود دانسیته نسبی تا ۹۷/۴ درصد دانسیته تئوری بعد از سینتر در دمای ۲۲۲۶ درجه سانتی‌گراد افزایش یابد. گاز Al به‌عنوان عامل کاهش دهنده اکسید بور می‌تواند منجر به افزایش دانسیته شود زیرا حذف اکسیدها مانع از رشد دانه‌ها می‌گردد. پس از سینتر شدن با گاز Al و ترکیبات گازی Si فازهای SiC و Al4SiC4 در مرزدانه‌ها شکل گرفتند که به تشکیل فاز مذاب در دمای بالا کمک کرد که همین امر موجب افزایش سینتر پذیری کاربید بور گردید.

میازاکی[2] و همکاران [۱۷] همچنین ثابت کردند که گونه‌های گازی Al و Si می‌توانند دانسیته سرامیک کاربید بور ناشی از فاز مذاب را بالا ببرند. تفاوت نتایج آنها با نتایج پیشنهاد شده توسط کوموزاوا و همکاران این است که علاوه بر فازهای SiC و Al_4SiC_4، فاز Al_4C_3 در محصولات واکنش تشکیل شده است. آنها پیشنهاد کردند که Al گازی به‌طور مستقیم از پودر Al وارد شده است، اما Si گازی به‌طور مستقیم از پودر SiC وارد نشده است، زیرا SiC در دمای بالاتر از ۲۰۰۰ درجه سانتی‌گراد تصعید می‌شود. تصور می‌شد که Si گازی به وسیله واکنش بین SiC و Al ایجاد شده است.

$$3SiC(s) + 4Al(l) \rightarrow Al_4C_3(s) + 3Si(s) \quad (۱$$

۲-۴- تیتانیوم

تیتانیوم می‌تواند با کاربید بور واکنش دهد و فازهای جدید تشکیل شوند:

$$B_4C + 2Ti = 2TiB_2 + C(graphite) \quad (۲$$

$$B_4C + Ti = TiC + 4B\ (2) \quad (۳$$

مقدار مطلق تغییر انرژی آزاد گیبس بر اساس داده‌های ترمودینامیکی واکنش‌های ابتدایی برای واکنش (۱) در مقیاس دمایی بین ۱۰۰۰ تا ۱۶۰۰ درجه سانتی‌گراد بسیار بالاتر از واکنش (۲) است. بدین ترتیب تولید محصولات TiB_2 و C در محل صورت خواهد گرفت که هر یک از آنها برای دانسیته سرامیک کاربید بور سودمند است. لوین[3] و همکاران [۱۸] سرامیک Ti را به کاربید بور اضافه کرند و آنها دریافتند که Ti اثر کمی بر دانسیته پودرهای کاربید بور در دمای ۲۱۰۰ درجه سانتی‌گراد دارد اما در دمای ۲۱۹۰ درجه سانتی‌گراد دانسیته نسبی حدود ۸۷ درصد نسبت به دانسیته تئوری و استحکام خمشی حدود MPa ۱۱±۱۵۰ دارد.

۲-۵- بور

لی[4] و همکاران [۱۹] بور را به‌عنوان یک افزودنی برای سینتر سرامیک کاربید بور مورد استفاده قرار داد و دریافت که بور می‌تواند دانسیته سرامیک کاربید بور را ارتقا دهد و همچنین استحکام خمشی، چقرمگی شکست، سختی و مدول الاستیک توسط اضافه کردن بور به کاربید بور بهبود یافته است.

گربچوک[5] و کیسیلی[6] [۲۰] گزارش دادند که بور می‌تواند با کربن در کاربید بور غنی از کربن واکنش دهد و در نتیجه کاربید بور ستونی بر روی سطوح ذرات کاربید بور تشکیل دهد. علاوه‌براین بور می‌تواند هر دو دانسیته و میکروسختی سرامیک کاربید بور را ارتقا دهد.

۳- نتیجه‌گیری

افزودنی‌های فلزی می‌توانند محیطی برای سینتر فاز مذاب در دماهای بالا فراهم کنند که می‌تواند فرایند انتقال توده جامد- مذاب را تسریع کند و به‌طور قابل توجهی باعث بهبود سینترپذیری سرامیک کاربید بور شود. با وجود اینکه برخی از فازهای کاربید فلزی که بواسطه واکنش بین افزودنی‌های فلزی و پودر کاربید بور در مرز دانه‌ها تشکیل شده‌اند، به‌طور کلی اثر منفی بر خواص مکانیکی

[1] Kumazawa
[2] Miyazaki
[3] Levin
[4] Liu
[5] Grabchuk
[6] Kislyi

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-26]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1398.3.59.2.9]

سرامیک کاربید بور دارند؛ اما با این حال، به نظر می‌رسد استفاده از افزودنی فلزی یک روش مؤثر برای ارتقا دانسیته سرامیک کاربید بور می‌باشد. بهبود خواص مکانیکی، به‌ویژه مقاومت خمشی، باید بیشتر مورد بررسی قرار گیرد. دمای سینتر، اندازه ذرات، میزان و نوع کمک سینترها و ... عوامل مهمی هستند که در خواص کاربید بور تاثیرگذار می‌باشند. نتایج حاصل از دانسیته نسبی، دمای سینتر و خواص مکانیکی سرامیک کاربید بور با افزودنی‌های فلزی توسط پرس سرد بدون فشار در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱- تراکم نسبی، دمای سینتر و خواص مکانیکی سرامیک کاربید بور با افزودنی‌های فلزی توسط سینتر بدون فشار.

افزودنی فلزی	دانسیته نسبی (درصد)	دمای سینتر (درجه سانتی‌گراد)	فشار اتمسفر	استحکام خمشی (MPa)	چقرمگی شکست ($MPa.m^{1/2}$)	سختی ویکرز (GPa)	مدول الاستیک (GPa)
Al [۹]	۹۵	۲۰۵۰_۲۱۵۰	محیط	۲۷۰ ±۱۵	۵/۵ ±۰/۱	۳۴ ± ۳	۳۲۵ ± ۲۱/۹
Si [۱۱]	۹۹/۲_۱۰۰	۲۱۰۰	محیط	_	_	_	_
Al–Si [۱۴]	۹۵/۷	۲۲۵۰	محیط	۲۸۳/۳ ± ۳۳/۳	۲/۹ ± ۰/۴	۳۱/۵ ±۰/۸	۳۸۴ ± ۱۴/۵
Al–Si (gas) [۱۶]	۹۷/۴	۲۲۲۶	خلاء	_	_	_	_
Ti [۱۸]	۸۷	۲۱۹۰	خلاء	۱۵۰±۱۱	_	_	_

مراجع

[1] C. Subramanian, A. K. Suri, T. S. R. Ch. Murthy, Development of boron based materialsfor nuclear applications, BARC News Letter, Issue No. 313March-April 2010.
[2] Lipp A. Boron carbide, production, properties and application. Technische Rundschau 1965;14:28-33.
[3] L. Shi, Y. Gu, L. Chen, Y. Qian, Z. Yang and J. Ma: 'A lowtemperature synthesis of crystalline B4C ultrafine powders',SolidState Commun., 2003,128, 5–7.
[4] J. E. Zorzi, C. A. Perottoni, J. A. H. Jornada, of B4C ceramics prepared with several additives, Mater. Lett. 59 (2005) 2932–2935.
[5] V. Domnich, S. Reynaud, R. A. Haber, and M. Chhowalla, "Boron Carbide: Structure, Properties, and Stability under Stress," J. Am. Ceram. Soc., vol. 94, no. 11, pp. 3605–3628, Nov. 2011.
[6] G. W. HOLLENBERG and W. V. CUMMINGS, "Effect of Fast Neutron Irradiation on the Structure of Boron Carbide," J. Am. Ceram. Soc., vol. 60, no. 11–12, pp. 520–525, Nov. 1977.
[7] M.A. Kuzenkova, P.S. Kislyi, B.L. Grabchuk, N.I. Bodnaruk, Thestructure and properties of sintered boron carbide, J. Less CommonMet. 67 (1979) 217–223
[8] D. C. Halverson, A. J. Pyzik, I. A. Aksay, Processing and micro-structural characterization of B4C/Al cermet, in: Proceedings ofthe Ceramic Engineering and Science, American Ceramic Society,July±August 1985, pp. 736±744.
[9] M. Mashhadi, E. Taheri-Nassaj, and V. M. Sglavo, "Pressureless sintering of boron carbide," Ceram. Int., vol. 36, no. 1, pp. 151–159, Jan. 2010.
[10] A. Pyzik and I. Aksay, "Multipurpose boron carbide-aluminum composite and its manufacture via the control of the microstructure," 1987.
[11] T. R. Stibbs D, "Cold-pressed compositions.United States patent US 3,749,571. 1973 Jul 31.," Oct. .
[12] K. F. Cai, C. W. Nan, X. M. Min, The effect of silicon addition on thermoelectric properties of a B4C ceramic, Mat. Sci. Eng. B-Solid 67(3) (1999) 102-107.
[13] G. H. Wei HK, Zhang YJ, "[SiC/B4C composites prepared by hot pressing]. Bull Chin Ceram Soc. 2009;28 (2):249–252. Chinese.," 2009.
[14] C. M. Xu, H. Zeng, G. J. Zhang, Pressureless sintering of boron carbide ceramicswith Al-Si additives, Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 41 (2013) 2–6.
[15] N. Frage, L. Levin, N. Frumin, M. Gelbstein, M. P. Dariel, Manufacturing B_4C–(Al, Si) composite materials by metalalloyinfiltration, Journal of Materials Processing Technology143–144(2003)486–490.
[16] T. KUMAZAWA, T. HONDA, Y. ZHOU, H. MIYAZAKI, H. HYUGA, and Y. YOSHIZAWA, "Pressureless sintering of boron carbide ceramics," J. Ceram. Soc. Japan, vol. 116, no. 1360, pp. 1319–1321, 2008.
[17] H. Miyazaki, Y. Zhou, H. Hyuga, Y. Yoshizawa, T. Kumazawa, J. Eur. Ceram. Soc.30 (2010) 999–1005.
[18] L. Levin, N. Frage, and M. P. Dariel, "The effect of Ti and TiO2 additions on the pressureless sintering of B4C," Metall. Mater. Trans. A, vol. 30, no. 12, pp. 3201–3210, Dec. 1999.
[19] Liu WL, Tan J, Zhang HB, et al., "[Study on boron-doped B4C ceramics].;14(5):1–5. Chinese.," cnki.com.cn. China Ceramic Industry. 2007.
[20] B. L. GRABCHUK and P. S. KISLYI, WSintering of Boron Carbide with Low Content of Free Carbon*, Proschkovaya Metal., 151 (1975) 27.

[Downloaded from jicers.ir on 2026-11-26]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1398.3.59.2.9]