فصلنامه سرامیک ایران

تاثیر میزان نیکل بر اندازه دانه کاربید بور در نانوکامپوزیت‌های B_4C-TiB_2 حاصل از روش رسوب‌دهی سینتر شده به روش بدون فشار

سیده مینا سعیدی حیدری[1]، حمیدرضا بهاروندی[2]

[1] استادیار، پژوهشکده مواد پیشرفته و انرژی‌های نو، سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران

[2] استاد، مجتمع مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر

نویسنده اول و مسئول:
دکتر سیده مینا سعیدی حیدری
سازمان پژوهش‌های علمی و صنعتی ایران
* m.saeedi@irost.ir

نوع مقاله: پژوهشی
صفحه‌های: ۲۴ تا ۳۴
شاپا چاپی: ۳۳۵۱-۱۷۳۵
شاپا الکترونیکی: ۳۰۹۷-۲۷۸۳
زبان نشریه: فارسی
دسترس‌پذیر در نشانی:
www.JICERS.ir
تاریخ دریافت:
۱۴۰۲/۰۷/۱۰
تاریخ پذیرش:
۱۴۰۲/۱۲/۰۸
DOR: 20.1001.1.17353351.1402.0.0.5.1

چکیده: *در این تحقیق تاثیر میزان نیکل بر چگالی و اندازه دانه نانوکامپوزیت‌های B_4C-TiB_2 تولید شده به روش سینتر بدون فشار مورد بررسی قرار گرفته است. ابتدا پودر نانوکامپوزیتی B_4C-TiB_2 حاوی ۱۰ درصد وزنی نانو ذرات TiB_2 به روش رسوب‌دهی سنتز شده و سپس مقادیر مختلف نیکل (۱/۵ تا ۹/۵ درصد وزنی) با استفاده از روش آبکاری در حمام الکترولس Ni-B بر سطح این پودرها پوشش داده شده است. سینتر نمونه‌ها در دماهای ۲۱۰۰، ۲۱۷۵ و ۲۲۵۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۱/۵ ساعت در اتمسفر آرگون انجام شد. نتایج نشان دهنده این است که افزودن نیکل با استفاده از فرایند آبکاری به نانوکامپوزیت‌های B_4C-TiB_2 سبب افزایش سینترپذیری این مواد شده است. بیش‌ترین مقدار چگالی در دماهای ۲۱۰۰، ۲۱۷۵ و ۲۲۵۰ درجه سانتی‌گراد در ۵/۵ wt% نیکل به دست آمد و به ترتیب برابر با ۸۲/۵۲ درصد، ۹۱/۲۶ درصد و ۹۸/۵۴ درصد است و با افزایش میزان نیکل به ۷/۵ و ۹/۵ درصد وزنی افت شدیدی در چگالی نسبی رخ داده است. میانگین اندازه دانه نمونه‌های سینتر شده در دماهای مختلف با افزایش دما و افزایش میزان نیکل افزایش یافته است.*

کلمات کلیدی: *نانوکامپوزیت‌های B_4C-TiB_2، آبکاری الکترولس Ni-B، سینترپذیری و سینتر بدون فشار.*

۱- مقدمه

کاربید بور (B_4C) خواص بسیار خوبی نظیر نقطه ذوب بالا، مدول الاستیک بالا، سختی بالا، ضریب انبساط کم و مقاومت در برابر سایش بالا را دارا می‌باشد. این ماده به طور خاص، به دلیل سختی فوق‌العاده بالا (۳۷ GPa) و چگالی کم (۲/۵۲ g/cm^3)، به صورت گسترده به عنوان یک سرامیک ساختاری برای زره‌های سبک وزن، ابزارهای برش و یاتاقان‌های سرامیکی استفاده شده است [۱]. با این وجود، کاربید بور به دلیل پیوندهای کووالانسی قوی و ضریب نفوذ در خود پایین، قابلیت سینترپذیری ضعیف و چقرمگی شکست پایینی دارد. این معایب به طور جدی مانع توسعه و کاربرد گسترده B_4C شده است [۲]. مطالعات متعدد نشان داده است که افزودن فازهای دوم روشی موثر برای بهبود خواص نامطلوب B_4C است. این فازهای دوم عمدتاً شامل کربن، Al، SiC، TiB_2، ZrB_2، HfB_2 و غیره هستند [۹-۳]. در این میان، TiB_2 به دلیل سختی بالا و چگالی متوسط، ایده‌آل‌ترین فاز افزودنی در نظر گرفته می‌شود [۱۰، ۱۱]. علاوه بر این، افزودن TiB_2 می‌تواند چقرمگی شکست کامپوزیت را به دلیل انحراف ترک که ناشی از عدم تطابق

ضرایب انبساط حرارتی بین B_4C و TiB_2 است، بهبود بخشد [۱۲].

در بین روش‌های مختلف سینتر کامپوزیت‌های B_4C-TiB_2 اگرچه که با استفاده از روش‌های سینتر جرقه پلاسما [۶] و پرس گرم [۱۱] خواص مطلوبی از محصول به دست می‌آید، اما ساخت قطعات پیچیده و با ابعاد بزرگ مشکل می‌باشد و قطعات ساخته شده نیاز به ماشین‌کاری دارند. در روش سینتر بدون فشار علاوه بر امکان ساخت قطعات پیچیده و با ابعاد بزرگ، هزینه ساخت قطعه نهایی نیز کم‌تر است [۱۳]. پژوهشگران بسیاری خواص و سینترپذیری کامپوزیت‌های B_4C-TiB_2 را به این روش مورد بررسی قرار داده‌اند. روی[1] و همکارانش [۱۴] ساخت کامپوزیت‌های B_4C-TiB_2 را به روش سینتر بدون فشار در دماهای ۲۳۷۵–۲۲۲۵ درجه سانتی‌گراد مورد بررسی قرار داده‌اند. مواد اولیه پودر B_4C ساخته شده به روش احیای کربوترمال اسید بوریک و ۵ درصد وزنی پودر TiB_2 بوده است. چگالی این نمونه‌ها در دماهای بالاتر از ۲۳۲۵°C–۲۳۰۰ نیز حدود ۸۸–۸۵ درصد به دست آمد. لیو[2] و همکارانش [۱۵] خواص کامپوزیت‌های B_4C-TiB_2 را تا ۲۵ درصد حجمی TiB_2 بررسی کرده‌اند. مواد اولیه مورد استفاده برای ساخت این کامپوزیت پودرهای B_4C و TiO_2 و گلوکز بوده است که در دمای ۲۱۵۰°C، چگالی در حدود ۹۶–۹۵ درصد حاصل شده است. سوروخود و همکارانش [۱۶–۱۸] خواص کامپوزیت‌های B_4C-TiB_2 را به روش سینتر بدون فشار مورد بررسی قرار داده‌اند. مواد اولیه مورد استفاده B_4C، TiO_2 و C بوده است. این محققان گزارش کرده‌اند که اگر چه واکنش درجای تبدیل TiO_2 به TiB_2 قبل از تراکم رخ می‌دهد ولی چگالی نمونه‌های ساخته شده به وسیله سینتر واکنشی بالاتر از نمونه‌هایی است که از پودرهای B_4C و TiB_2 به دست آمده‌اند. بر این اساس، به نظر می‌رسد که واکنش درجای TiB_2 تراکم‌پذیری را در دماهای کم‌تر افزایش می‌دهد [۱۶].

همچنین محققان بسیاری تاثیر افزودنی‌هایی نظیر Y_2O_3، Al_2O_3، TiC، W_2B_5، Fe، Si و ... را بر خواص کامپوزیت‌های B_4C-TiB_2 مورد بررسی قرار داده‌اند. برخی از این مواد، سبب تقویت سینتر فاز مایع شده و با افزایش نفوذ حجمی و نفوذ مرزدانه‌ای، تخلخل‌ها را کاهش داده و منجر به بهبود سینترپذیری و سایر خواص می‌شوند [۱۹]. تولید سرامیک‌های تقویت شده با فلزات عمدتاً با پراکندن پودرهای حاوی فلز (فلز، اکسید فلز یا دیگر پیش‌ماده‌ها) در زمینه سرامیکی صورت می‌گیرد. این فلزات به روش‌های مختلفی مانند آسیا و اختلاط مستقیم، نفوذدهی و آبکاری الکترولس در زمینه سرامیکی قرار می‌گیرند. برای افزودن کمک سینترهای فلزی به ترکیب کامپوزیت‌های B_4C–TiB_2 از دو روش آسیا و نفوذدهی استفاده شده است. در روش اختلاط مستقیم از افزودن مستقیم مواد فلزی به وسیله آسیا و آلیاژسازی مکانیکی استفاده می‌شود. مواد اولیه در این روش شامل پودر نانو کامپوزیتی B_4C –TiB_2 و فلزات انتخابی می‌باشند. روش دوم ساخت پیش شکل‌های متخلخل از B_4C–TiB_2 است که پس از آن با استفاده از روش نفوذدهی مذاب فلز، قطعه نهایی حاصل می‌شود [۲۰، ۲۱].

از معایب این دو روش می‌توان به احتمال آلودگی مخلوط پودر در روش آلیاژسازی مکانیکی و نیاز به فلز مذاب بیش‌تر در روش نفوذدهی اشاره کرد. پوشش‌دهی پودر با استفاده از آبکاری الکترولس به‌عنوان روشی مؤثر در بهبود همگنی و سینترپذیری کامپوزیت‌های سرامیکی حاوی مقدار کمی فاز فلزی معرفی شده و به نظر می‌رسد که این روش به طور خاص برای تولید کامپوزیت‌های سرامیک–فلز با ریزساختار کنترل شده پیشنهاد شده است [۲۲]. همچنین با توجه به زوایای ترشوندگی فلزات مختلف، به نظر می‌رسد که در سیستم B_4C – TiB_2، فلز نیکل زاویه ترشوندگی کم‌تری دارد [۲۳].

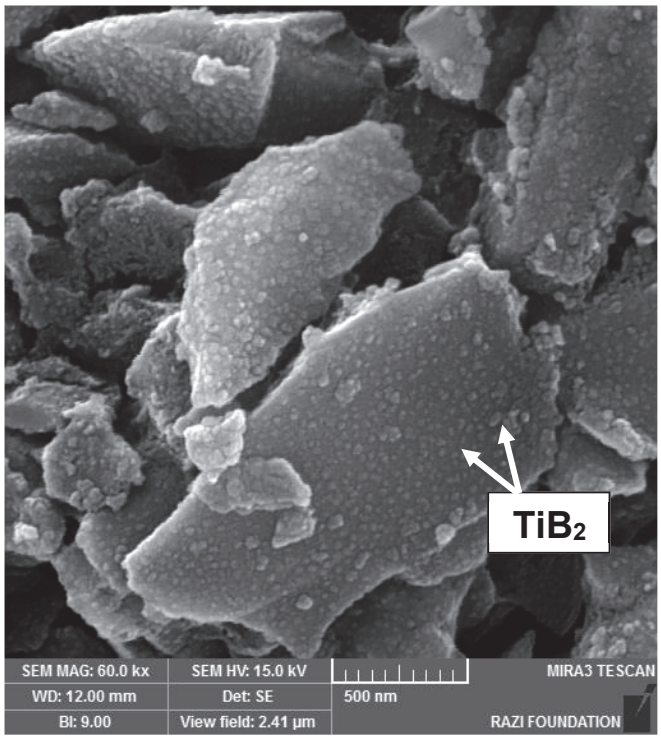
با توجه به مطالب ذکر شده در این مقاله تاثیر افزودن نیکل به روش آبکاری الکترولس نیکل–بور بر اندازه دانه کاربید بور در نانوکامپوزیت‌های B_4C-TiB_2 حاصل از روش رسوب‌دهی سینتر شده به روش بدون فشار مورد بررسی قرار گرفته است.

۲– روش تجربی

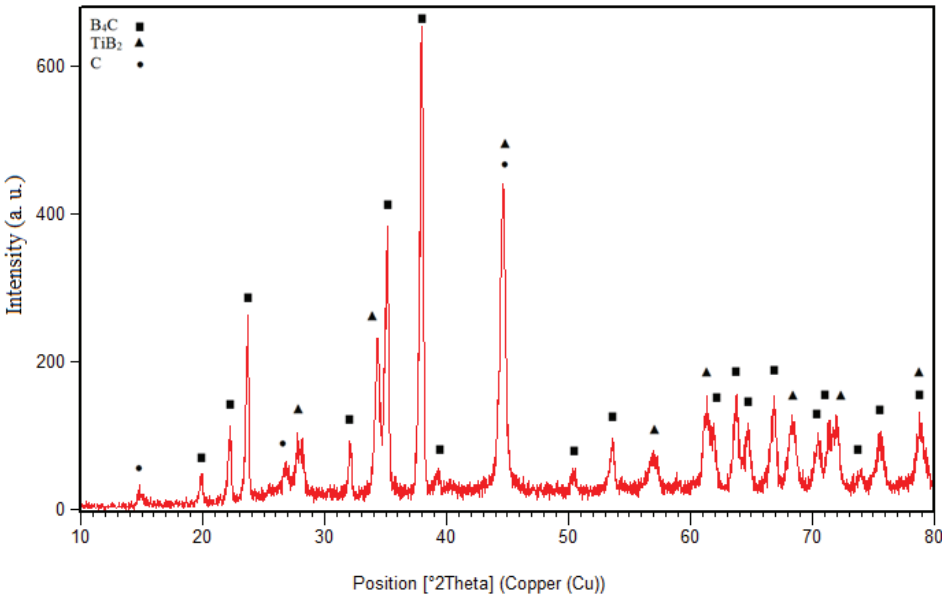
در این تحقیق از پودر کامپوزیتی B_4C- Nano TiB_2 که حاوی ۱۰ درصد وزنی نانوذرات TiB_2 است و به روش رسوب‌دهی توسط محققین این مقاله سنتز شده استفاده شده است [۲۴]. تصویر FESEM این پودر در شکل ۱ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود ذرات نانومتری TiB_2 روی ذرات کاربید بور قابل مشاهده هستند. آنالیز فازی پودر کامپوزیتی B_4C- Nano TiB_2 نیز

[1] Roy
[2] Liu

در شکل ۲ نشان داده شده است که شامل فازهای TiB_2، B_4C و C می‌باشد.



شکل ۱: تصویر FESEM پودر کامپوزیتی B_4C- Nano TiB_2.



شکل ۲: آنالیز XRD پودر کامپوزیتی B_4C- Nano TiB_2.

به منظور آبکاری پودر کامپوزیتی B_4C- Nano TiB_2 ابتدا فرایندهای حساس‌سازی و فعال‌سازی صورت گرفته و سپس پودرها در حمام آبکاری الکترولس نیکل–بور که ترکیب آن در جدول ۱ آورده شده قرار داده شدند. آبکاری در دمای ۸۵ درجه سانتی‌گراد و pH ۱۳ به مدت ۳۰ دقیقه انجام شد. میزان بوروهیدرید ($NaBH_4$)، اتیلن دی‌آمین ($C_2H_8N_2$) و NaOH بر اساس مقالات انتخاب شد [۲۵، ۲۶]. طبق آنالیز ICP که به منظور بررسی ترکیب شیمیایی پودر آبکاری شده و با استفاده از دستگاه پلاسمای کوپل القایی (ICP) مدل DV5200 ساخت شرکت پرکن آلمان انجام شد؛ افزودن ۰/۵، ۰/۷۵، ۱، ۲ و ۳ گرم بر لیتر نمک نیکل به ترتیب منجر

به ساخت نمونه‌های B_4C- Nano TiB_2 با ۱/۵، ۳/۵، ۵/۵، ۷/۵ و ۹/۵ درصد وزنی نیکل شد.

جدول ۱: مقادیر مواد اولیه حمام آبکاری الکترولس پودر کامپوزیتی B_4C- Nano TiB_2

ماده	مقدار (g/l)
$NiSO_4 - 6H_2O$	۰/۵، ۰/۷۵، ۱، ۲ و ۳
$NaBH_4$	۲/۱۶
$C_2H_8N_2$	۲۰/۵۹
NaOH	۴۰

خشک کردن پودرها پس از آبکاری در دمای ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۳ ساعت صورت گرفت. سپس هر یک از پودرهای حاوی مقادی مختلف نیکل، ابتدا تحت فشار تک محوره ۸۰ MPa قرار داده شدند. سپس سینتر نمونه‌ها در دماهای ۲۱۰۰، ۲۱۷۵ و ۲۲۵۰ درجه سانتی‌گراد در اتمسفر آرگون و به مدت ۱/۵ ساعت صورت گرفت. میزان چگالی نمونه‌ها با استفاده از روش ارشمیدس و بر اساس استاندارد ASTM B311 مورد بررسی قرار گرفت. به منظور بررسی ریزساختار و اندازه دانه نمونه‌ها پس از سنباده‌زنی، سطح نمونه‌ها با محلولی حاوی یک درصد وزنی KOH و به مدت ۹۰ ثانیه اچ شده و به‌وسیله دستگاه‌های میکروسکوپ نوری المپیوس[1] ساخت کشور ژاپن و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM, MIRA3TESCAN-XMU) مورد مطالعه قرار گرفت. اندازه دانه‌ها با استفاده از روش انقطاع خطی و با نرم‌افزار MIP ساخت شرکت نهامین‌پردازان آسیا محاسبه گردید. برای بررسی فازهای تشکیل شده در نمونه‌ها نیز از دستگاه پراش اشعه X (XRD, Philips, model XRG3100-PW3710) استفاده شد.

۳- نتایج و بحث

در شکل ۳ آنالیزهای فازی نمونه‌های حاوی مقادیر مختلف نیکل (۳/۵، ۵/۵ و ۷/۵ درصد وزنی) سینتر شده در دمای ۲۲۵۰°C آورده شده است.

بین عناصر بور و نیکل فازهای NiB، Ni_2B و Ni_3B و بین عناصر تیتانیوم و نیکل فازهای NiTi، $NiTi_2$ و Ni_3Ti تشکیل می‌شوند که در این بین تنها تشکیل دو فاز Ni_3B و Ni_3Ti به لحاظ ترمودینامیکی امکان‌پذیر است. بر این اساس طی واکنش‌های (۳) و (۴) به ترتیب فازهای Ni_3B و کربن و نیز فازهای Ni_3Ti و Ni_3B تشکیل می‌شوند. به همین علت در همه نمودارهای حاوی نیکل علاوه بر فازهای B_4C، TiB_2 و گرافیت، فازهای Ni_3B و Ni_3Ti حاصل شده‌اند.

$$B_4C + 12Ni = 4Ni_3B + C \quad (۳)$$

$$TiB_2 + 9Ni = 2Ni_3B + Ni_3Ti \quad (۴)$$

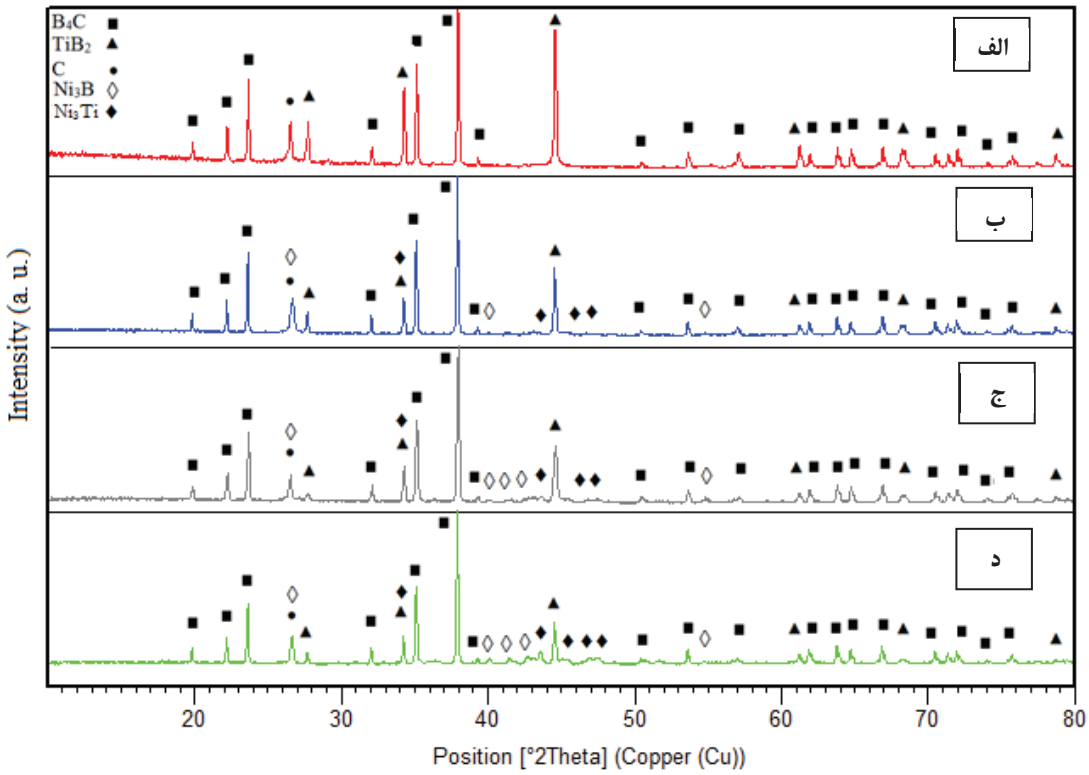
همچنین مشاهده می‌شود که با افزایش میزان نیکل به ۳/۵ wt% و ۵/۵wt% و به علت واکنش مذاب نیکل با کاربید بور و دی‌بورید تیتانیوم، شدت این دو پیک کاهش یافته است. این امر نشان دهنده این است که بر اثر واکنش بین کاربید بور و نیکل طبق واکنش ۳ فازهای Ni_3B و کربن حاصل شده و بر اثر واکنش بین TiB_2 و نیکل طبق واکنش ۴، فازهای Ni_3Ti و Ni_3B تشکیل شده‌اند. سایر محققان نیز تشکیل این فازها را در کامپوزیت‌های کاربید بور، دی‌بورید تیتانیوم و نیکل گزارش کرده‌اند [۲۷-۳۰].

در شکل ۴ تأثیر دمای سینتر و مقدار نیکل بر چگالی نسبی نمونه‌های B_4C-Nano TiB_2 به همراه آبکاری در حمام الکترولس Ni-B و سینتر شده در دماهای مختلف ۲۱۰۰، ۲۱۷۵ و ۲۲۵۰ درجه سانتی‌گراد نشان داده شده است.

همان‌طور که مشاهده می‌شود بیش‌ترین مقدار چگالی در دماهای ۲۱۰۰، ۲۱۷۵ و ۲۲۵۰ درجه سانتی‌گراد در ۵/۵ درصد وزنی نیکل و به ترتیب برابر با ۸۲/۵۲ درصد، ۹۱/۲۶ درصد و ۹۸/۵۴ درصد می‌باشد. افزایش سینترپذیری ممکن است به علت تشکیل کاربید بور غیراستوکیومتری باشد. لوین و همکارانش [۳۱] نیز در بررسی‌های ترمودینامیکی تولید کامپوزیت B_4C-TiB_2، حضور کاربید بور غیراستوکیومتری را پیش‌بینی و اثبات کرده‌اند. احتمالاً درصد این نوع کاربید بور زیر ۴ درصد بوده که در آنالیز اشعه X قابل شناسایی

[1] Olympus

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 [۱۱، ۳۲]. علاوه بر این با افزایش میزان نیکل در نمونه‌ها به علت تشکیل فاز مایع، تخلخل‌های موجود در نمونه نیز پر شده و چگالی نسبی افزایش خواهد یافت. فاز مایع سبب توزیع (نظم) مجدد ذرات و سپس پر شدن فضاهای میان دانه‌ها می‌شود. گازهای میان پودرها می‌توانند از طریق حباب‌های هوا در مایع به‌آسانی نفوذ کرده یا خارج شوند و میزان تخلخل کاهش یابد. تعداد زیادی از ذرات B_4C تحت فشار لوله مویین شروع به حرکت می‌کنند. ذرات B_4C مجدداً جا به جا شده و فشرده می‌شوند. به بیان دیگر دمای بالا و سینتر فاز مایع سبب چگالی بالاتر کامپوزیت شده‌اند [۳۳]. در واقع مزیت عمده سینتر حالت مایع، سرعت زیاد و دستیابی به چگالش کامل و یکنواخت در حضور فاز مایع نیکل است. فاز مایع نفوذ اتمی سریع‌تری نسبت به حالت‌جامد دارد، به صورتی که سرعت نفوذ از طریق فاز مایع ۱۰۰ برابر بیش‌تر از نفوذ حالت‌جامد است [۳۴].

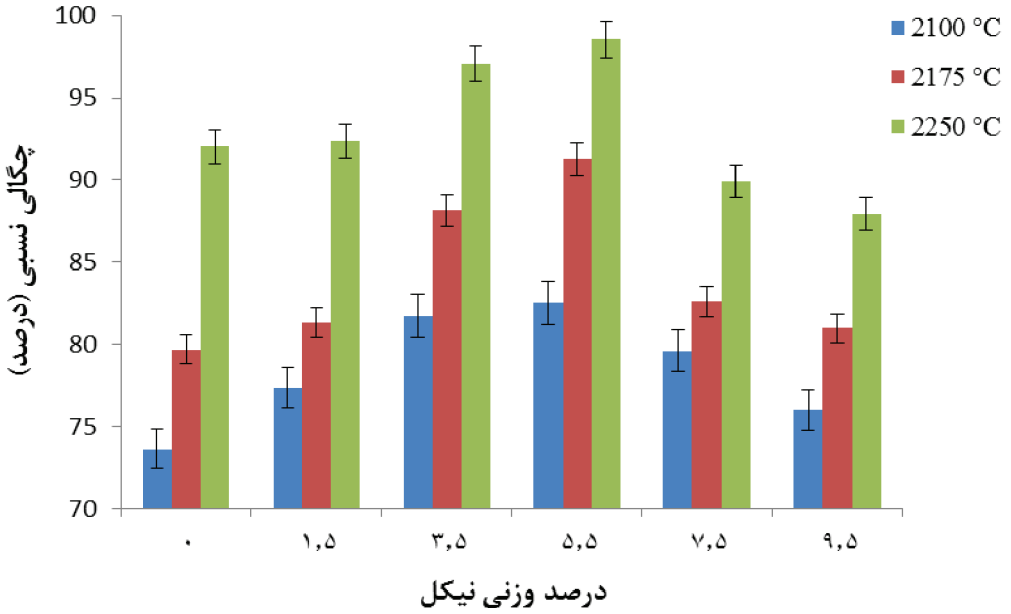


شکل ۳: آنالیز فازی نمونه‌های B_4C-Nano TiB_2 سینتر شده در دمای ۲۲۵۰°C: الف) فاقد نیکل، ب) حاوی ۳/۵ wt% نیکل، ج) حاوی ۵/۵ wt% نیکل و د) حاوی ۷/۵ wt% نیکل.

در مجموع می‌توان گفت که علت افزایش چگالی نمونه‌های حاصل از آبکاری نسبت به نمونه بدون افزودنی نیکل به سبب فعال شدن مکانیسم‌های سینتر فاز جامد و سینتر فاز مایع در سیستم است. در واقع کربن و TiB_2 با مکانیسم سینتر فاز جامد و نیکل با مکانیسم سینتر فاز مایع سبب بهبود سینترپذیری شده و به متراکم شدن کاربید بور کمک می‌کنند و منجر به افزایش چگالی نمونه‌های حاوی نیکل می‌شوند. با توجه به اینکه مشکل سینتر کاربید بور به علت جریان نفوذی کم بور و کربن در فضایی با پیوندهای کوالانت قوی است. به علت وجود فاز مایع نیکل، نفوذ کاربید بور در مقایسه با سینتر حالت جامد بسیار افزایش می‌یابد. تشکیل فاز مایع مسیر نفوذی کوتاهی را برای کاربید بور فراهم کرده که همان‌طور که مشاهده شد با حل شدن کاربید بور در فاز مایع منجر به انتقال جرم سریع‌تر در مقایسه با حالت سینتر حالت جامد شده است.

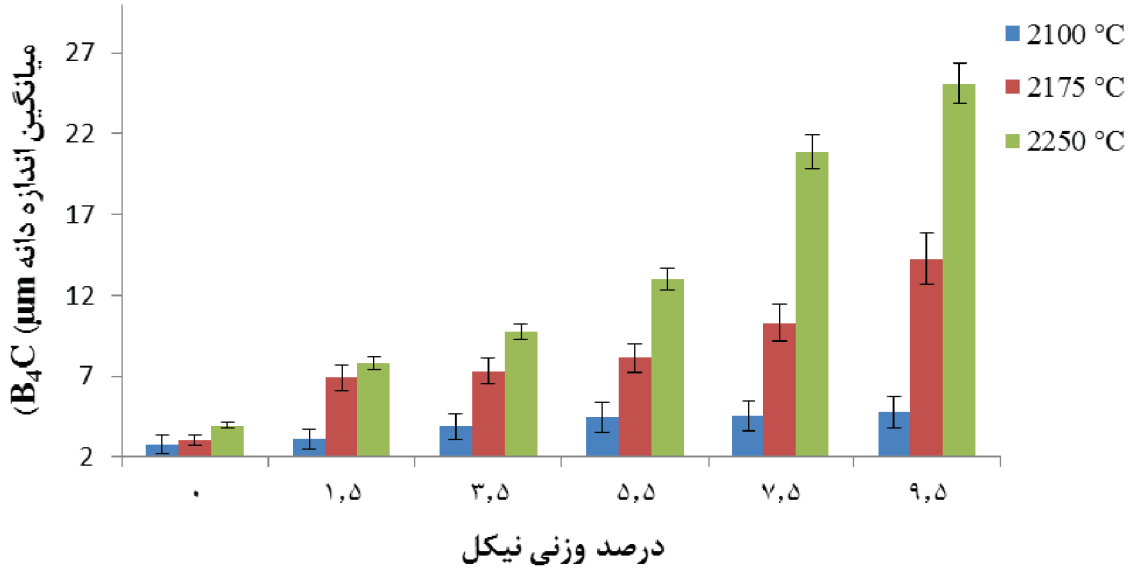
همان‌طور که در شکل ۴ مشاهده می‌شود؛ با افزایش بیش‌تر میزان نیکل به ۷/۵ و ۹/۵ درصد وزنی، افت شدید چگالی نسبی حاصل شده است. کاهش چگالی دلایلی دارد که از جمله می‌توان به انحلال بیش‌تر ذرات کاربید بور و دی‌بورید تیتانیوم در حضور مقادیر

بیش‌تر فاز مایع نیکل اشاره کرد. همان‌طور که در شکل ۳ نیز مشاهده می‌شود با افزایش میزان نیکل در ترکیب نمونه‌ها، شدت فازهای حاوی نیکل افزایش و شدت فازهای کاربید بور و دی‌بورید تیتانیوم کاهش یافته است.



شکل ۴: چگالی نسبی نمونه‌های B_4C-Nano TiB_2 سینتر شده در دماهای مختلف برحسب مقادیر مختلف نیکل.

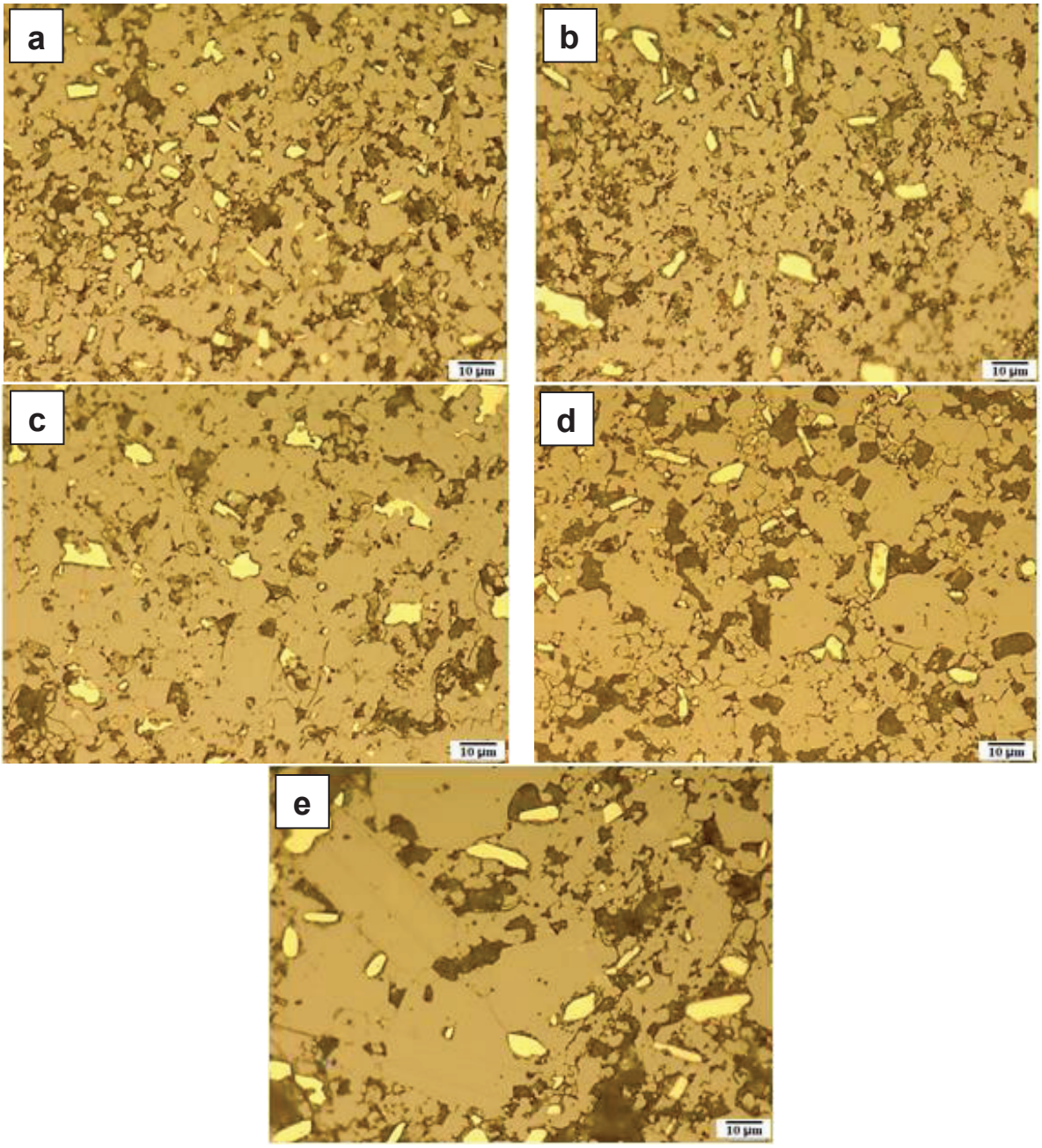
میانگین اندازه دانه‌های کاربید بور نمونه‌های سینتر شده در دماهای مختلف برحسب مقادیر مختلف نیکل در شکل ۵ آورده شده است. در دمای ۲۱۰۰°C با افزایش میزان نیکل در نمونه‌ها تغییر شایانی در اندازه دانه‌های کاربید بور رخ نداده است. با این حال میزان تغییرات میانگین اندازه دانه‌های کاربید بور با افزایش دما و افزایش میزان نیکل افزایش یافته است. میزان این تغییرات تا حدود ۵/۵ درصد وزنی نیکل نیز همچنین زیاد نیست.



شکل ۵: میانگین اندازه دانه نمونه‌های سینتر شده در دماهای مختلف برحسب مقادیر مختلف نیکل.

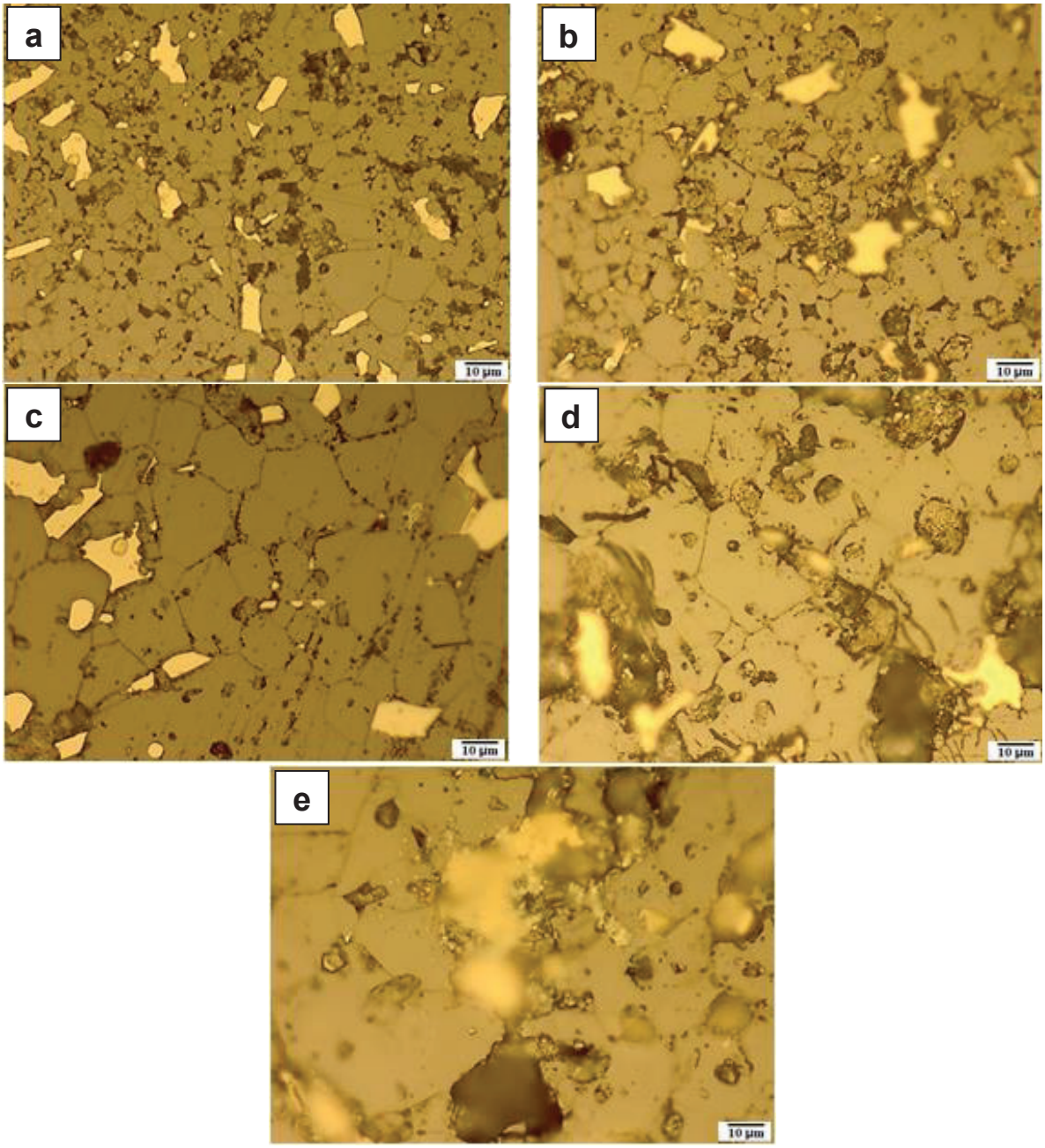
با افزایش میزان نیکل نمونه‌ها به ۷/۵ و ۹/۵ درصد وزنی میانگین اندازه دانه‌های کاربید بور بسیار بیش‌تر افزایش یافته است و با توجه به کاهش مرزدانه و کاهش عیوب انقباضی، فاصله بین ذرات درشت به دلیل حضور حفرات بزرگ زیاد شده و تخلخل‌ها حذف

نمی‌شوند که در نهایت بر سرعت متراکم شدن و سینترپذیری اثر منفی گذاشته و چگالی این نمونه‌ها کاهش یافته است. در واقع تسریع نفوذ و در نتیجه تسریع رشد دانه منجر به این امر شده است. به دلیل انتقال سریع مواد در فاز مایع معمولاً سینتر فاز مایع سبب درشت شدن ریزساختار می‌شود. در سینتر فاز مایع در صورتی که فاز افزودنی زاویه ترشوندگی کمی با فاز زمینه داشته باشد و مقدار آن زیاد باشد، درشت شدن دانه‌بندی به علت به هم پیوستگی دانه‌ها و حرکت مرز دانه‌ها به کمک رسوب مجدد می‌باشد [۳۴]. تصاویر میکروسکوپ نوری نمونه‌های سینتر شده در دمای ۲۱۷۵°C و ۲۲۵۰°C به ترتیب در شکل‌های ۶ و ۷ نشان داده شده است. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش میزان نیکل در هر یک از دماها، اندازه دانه‌های کاربید بور افزایش یافته است. همچنین به علت تاثیر افزایش دما، اندازه دانه‌های کاربید بور در دمای ۲۱۷۵°C نسبت به نمونه‌های سینتر شده در دمای ۲۲۵۰°C کم‌تر می‌باشد.



شکل ۶: تصاویر میکروسکوپ نوری نمونه‌های سینتر شده در دمای ۲۱۷۵°C: a) ۱/۵ wt% Ni، b) ۳/۵ wt% Ni، c) ۵/۵ wt% Ni، d) ۷/۵ wt% Ni و e) ۹/۵ wt% Ni.

برای اثبات ساختار نانوکامپوزیتی نمونه‌های حاصل از فرایند رسوب‌دهی B_4C-Nano TiB_2 به همراه آبکاری در حمام الکترولس Ni-B، تصویری از سطح شکست نمونه سینتر شده در دمای ۲۲۵۰ حاوی ۵/۵ wt% نیکل در بزرگنمایی ۱۰۰ هزار برابر گرفته شده است که در شکل ۸ نشان داده شده است.

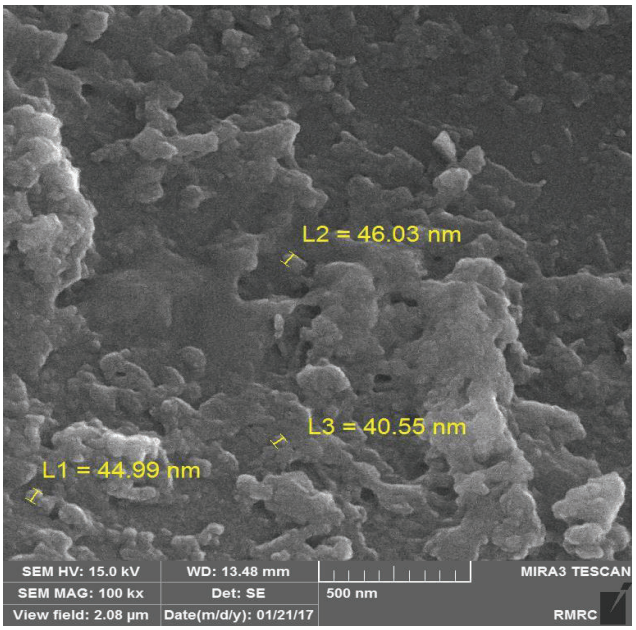


شکل ۷: تصاویر میکروسکوپ نوری نمونه‌های سینتر شده در دمای ۲۲۵۰°C: a) ۱/۵ wt% Ni، b) ۳/۵ wt% Ni، c) ۵/ ۵ wt% Ni، d) ۷/۵ wt% Ni و e) ۹/۵ wt% Ni.

۴- نتیجه‌گیری

نتایج نشان دهنده این است که افزودن نیکل با استفاده از فرایند آبکاری به نانوکامپوزیت‌های B_4C-TiB_2 به علت فعال شدن مکانیسم‌های سینتر فاز جامد و سینتر فاز مایع در سیستم سبب افزایش سینترپذیری این مواد شده است. در نمونه‌های

B_4C-Nano TiB_2 آبکاری شده در حمام الکترولس Ni-B که در دمای ۲۲۵۰°C سینتر شده‌اند فازهای B_4C، TiB_2، گرافیت، Ni_3B و Ni_3Ti حاصل شده است. بیش‌ترین مقدار چگالی برای این نمونه‌ها در دماهای ۲۱۰۰، ۲۱۷۵ و ۲۲۵۰ درجه سانتی‌گراد در ۵/۵ wt% نیکل به دست آمد که به ترتیب برابر با ۸۲/۵۲ درصد، ۹۱/۲۶ درصد و ۹۸/۵۴ درصد حاصل شد. با این حال با افزایش میزان نیکل به ۷/۵ و ۹/۵ درصد وزنی افت شدیدی در چگالی نسبی رخ داده است. همچنین میانگین اندازه دانه نمونه‌های سینتر شده در دماهای مختلف با افزایش دما از ۲۱۰۰°C به ۲۲۵۰°C و افزایش میزان نیکل از ۱/۵ wt% به ۹/۵ wt% افزایش یافته است.



شکل ۸: ریزساختار نمونه نانوکامپوزیتی سینتر شده در دمای ۲۲۵۰ حاوی ۵/۵ wt% نیکل در بزرگنمایی ۱۰۰ هزار برابر.

مراجع

[1]. W. Guo *et al.*, "Effect of TiB_2 particles on microstructure and mechanical properties of B_4C–TiB_2 ceramics prepared by hot pressing," *Ceramics International,* vol. 49, no. 3, pp. 4403-4411, 2023.

[2]. S. Ebrahimi, M. S. Heydari, H. R. Baharvandi, and N. Ehsani, "Effect of iron on the wetting, sintering ability, and the physical and mechanical properties of boron carbide composites: A review," *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials,* vol. 57, pp. 78-92, 2016.

[3]. M. Mashhadi, E. Taheri-Nassaj, V. M. Sglavo, H. Sarpoolaky, and N. Ehsani, "Effect of Al addition on pressureless sintering of B_4C," *Ceramics International,* vol. 35, no. 2, pp. 831-837, 2009.

[4]. B. Matović *et al.*, "Characterization of B_4C-SiC ceramic composites prepared by ultra-high pressure sintering," *Journal of the European Ceramic Society,* vol. 41, no. 9, pp. 4755-4760, 2021.

[5]. S.-F. Wang *et al.*, "Microstructure and mechanical properties of carbon-precursor-added B_4C and B_4C−SiC ceramics subjected to pressureless sintering," *Journal of the European Ceramic Society,* vol. 43, no. 10, pp. 4244-4254, 2023.

[6]. S. Li *et al.*, "A novel mechanism of B_4C-TiB_2-graphite composites with high flexural strength by spark plasma sintering," *Materials Today Communications,* vol. 35, p. 105935, 2023.

[7]. A. Wang *et al.*, "Synergistic effects of TiB_2 and graphene nanoplatelets on the mechanical and electrical properties of B_4C ceramic," *Journal of the European Ceramic Society,* vol. 42, no. 3, pp. 869-876, 2022.

[8]. Z. Mestvirishvili, I. Bairamashvili, V. Kvatchadze, and N. Rekhviashvili, "Thermal and mechanical properties of B_4C–ZrB_2 ceramic composite," *J Mater Sci Eng B,* vol. 5, no. 9-10, pp. 385-393, 2015.

[9]. B. Feng, H.-P. Martin, and A. Michaelis, "Preparation and Characterization of B_4C-HfB_2 Composites as Material for High-Temperature Thermocouples," *Crystals,* vol. 12, no. 5, p. 621, 2022.

[10]. M. S. Heydari and 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.

[11]. Z. Asghar *et al.*, "High-Hardness High-Fracture-Toughness B_4C-TiB_2 Composite Produced by Reactive Hot Pressing," *Journal of Materials Engineering and Performance,* vol. 32, no. 16, pp. 7225-7233, 2023.

[12]. Y. Liu, Z. Li, Y. Peng, Y. Huang, Z. Huang, and D. Zhang, "Effect of sintering temperature and TiB_2 content on the grain size of B_4C-TiB_2 composites," *Materials Today Communications,* vol. 23, p. 100875, 2020.

[13]. M. Saeedi Heydari, H. R. Baharvandi, and K. Dolatkhah, "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.
[14]. T. Roy, C. Subramanian, and A. Suri, "Pressureless sintering of boron carbide," *Ceramics international,* vol. 32, no. 3, pp. 227-233, 2006.
[15]. A. D. Liu, Y. J. Qiao, and 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.
[16]. 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, no. 7-8, pp. 414-423, 2000.
[17]. V. Skorokhod, M. Vlajić, and V. D. Krstić, "Pressureless sintering of B_4C-TiB_2 ceramic composites," in *Materials science forum*, 1998, vol. 282: Trans Tech Publ, pp. 219-224.
[18]. V. V. Skorokhod and V. D. Krstic, "Processing, Microstructure, and Mechanical Properties of B_4C-TiB_2 Particulate Sintered Composites. II. Fracture and Mechanical Properties," *Powder Metallurgy and Metal Ceramics,* vol. 39, no. 9-10, 2000.
[19]. P. Larsson, N. Axen, and S. Hogmark, "Improvements of the microstructure and erosion resistance of boron carbide with additives," *Journal of materials science,* vol. 35, no. 14, pp. 3433-3440, 2000.
[20]. P. Lü, X. Yue, H. Ru, and 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.
[21]. P. Lü, F. Yu, and H. Q. Ru, "A Comparison between B_4C-TiB_2-Al Composite and B_4C-Al Composite on Microstructure and Mechanical Properties," *Applied Mechanics and Materials,* vol. 66, pp. 255-259, 2011.
[22]. J. Li, Y.-s. Yin, R.-x. Shi, L.-p. Ma, and J. Li, "Microstructure and mechanical properties of Al_2O_3–TiC–4vol.% Co composites prepared from cobalt coated powders," *Surface and Coatings Technology,* vol. 200, no. 12-13, pp. 3705-3712, 2006.
[23]. M. S. Heydari and 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.
[24]. M. Saeedi Heydari and H. Baharvandi, "Synthesis of B_4C-Nano TiB_2 Composite Nano Powder by the Chemical Precipitation Method," *International Journal of Advanced Design and Manufacturing Technology,* vol. 10, no. 4, 2017.
[25]. X. Zhu, "Processability of Nickel-boron Nanolayer Coated Boron Carbide," University Libraries, Virginia Polytechnic Institute and State University, 2008.
[26]. H. Dong, X. Zhu, and K. Lu, "Morphology and composition of nickel–boron nanolayer coating on boron carbide particles," *Journal of Materials Science,* vol. 43, no. 12, pp. 4247-4256, 2008.
[27]. M. Rafiei, M. Salehi, M. Shamanian, and A. Motallebzadeh, "Preparation and oxidation behavior of B_4C–Ni and $B_4C–TiB_2$–TiC–Ni composite coatings produced by an HVOF process," *Ceramics International,* vol. 40, no. 8, pp. 13599-13609, 2014.
[28]. P. Sklad and C. Yust, "Characterization of TiB_2-Ni Ceramics by Transmission and Analytical Electron Microscopy," in *Science of Hard Materials*: Springer, 1983, pp. 911-930.
[29]. M. Vlasova *et al.*, "Formation and Properties of TiB_2-Ni Composite Ceramics," *Science of Sintering,* vol. 48, no. 2, p. 137, 2016.
[30]. P. F. Becher, C. B. Finch, and M. K. Ferber, "Effect of residual nickel content on the grain size dependent mechanical properties of TiB_2," *Journal of Materials Science Letters,* journal article vol. 5, no. 2, pp. 195-197, February 01 1986, doi: 10.1007/bf01672048.
[31]. L. Levin, N. Frage, and 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.
[32]. M. Zhang, W. K. Zhang, L. Z. Gao, and Y. J. Zhang, "Fabrication and Microstructure of B_4C Matrix Composites by Hot-Pressing Sinter," *Advanced Materials Research,* vol. 368, pp. 326-329, 2012.
[33]. Z. Yuhua, L. Aiju, Y. Yansheng, S. Ruixia, and L. Yingcai, "Reactive and dense sintering of reinforced-toughened B_4C matrix composites," *Materials research bulletin,* vol. 39, no. 11, pp. 1615-1625, 2004.
[34]. R. M. German, P. Suri, and S. J. Park, "Review: liquid phase sintering," *Journal of materials science,* vol. 44, no. 1, pp. 1-39, 2009.

The Effect of Nickel Content on the Grain Size of Boron Carbide in B_4C-Tib_2 Nanocomposites Based on Chemical Precipitation Method by Pressureless Sintering

Seyedeh Mina Saeedi Heydari[1]*, Hamid Reza Baharvandi[2]

[1] **Assistant Prof., Department of Advanced Materials and Renewable Energies, Iranian Research Organization for Science and Technology**

[2] **Professor, Faculty of Materials and Manufacturing Processes, Malek Ashtar University of Technology**

* m.saeedi@irost.ir

Abstract: In this study, the effect of nickel on the density and grain size of B_4C-TiB_2 nanocomposites produced by the pressureless sintering method was investigated. First, a B_4C-TiB_2 nanocomposite powder containing 10 wt% of TiB_2 nanoparticles was synthesized by chemical precipitation method and then different amounts of Ni (1.5 to 9.5 wt%) covered on the surface of these powders by electroless plating in a Ni-B electroless bath. The samples were sintered at 2100, 2175, and 2250°C for 1.5 hours in the argon atmosphere. The results show that the addition of nickel to the B_4C-TiB_2 nanocomposites by using the electroless plating process has increased the sinterability of these materials. The highest density was obtained at 2100, 2175, and 2250°C in 5.5 wt% of nickel, 82.22%, 98.26% and 98.44%, respectively. A sharp drop has occurred in relative density by increasing the amount of nickel to 7.5 and 9.5 wt%. The average grain size of the sintered samples increased at different temperatures by increasing temperature and increasing the amount of nickel.

Keywords: B_4C-TiB_2 nanocomposites, Ni-B electroless plating, Sinterability and pressureless sintering.