



مهندس ناهید احمدی مولف
اصلی این مقاله، دانشجوی
کارشناسی ارشد دانشگاه
صنعتی مالک اشتر می‌باشند.

مروری بر تاثیر افزودنی‌های کاربیدی بر رفتار زینتر کامپوزیت‌های کاربید بور

ناهید احمدی، حمید رضا بهاروندی

دانشگاه صنعتی مالک اشتر

چکیده: کاربید بور متعلق به گروه مواد سخت غیر فلزی می‌باشد و پس از الماس و نیتريد بور مکعبی سخت‌ترین ماده است. به علت سختی بالا، دانسیته پایین، سطح مقطع بالا برای جذب نوترون، پایداری شیمیایی و... به عنوان یک ماده استراتژیک کاربرد دارد. کامپوزیت‌های سرامیکی بر پایه B_4C دارای سختی بالا، مقاومت سایشی خوب و وزن مخصوص پایین می‌باشند، ولی خاصیت زینترپذیری ضعیف کاربید بور به دلیل وجود پیوند کوالانت درون شبکه کریستالی و دمای زینتر بالای آن از اشکالات تولید و کاربرد این ماده می‌باشد. تحقیقات زیادی برای بهبود شرایط زینتر با روش‌های مختلف و استفاده از کمک زینترهای گوناگون انجام شده است. اغلب مشاهده می‌شود که افزودنی‌های حاوی کربن در بهبود زینتر کاربید بور موثر می‌باشند. در این مقاله اثر کمک زینترهای کاربیدی بر رفتار زینتر و خواص مکانیکی کاربید بور گزارش شده است.

کلمات کلیدی: کاربید بور، افزودنی، زینتر پذیری، چقرمگی شکست

۱- مقدمه

کاربید بور در گروه مهمترین مواد سخت غیر فلزی (آلومینا، کاربید سیلیسیم، نیتريد سیلیسیم، الماس و نیتريد بور مکعبی)، جایگاه ویژه‌ای دارد. این ماده بعد از الماس و نیتريد بور مکعبی به عنوان سومین ماده‌ی سخت شناخته شده است. ترکیب کاربید بور در سال ۱۸۵۸ کشف شد، بعد از سال ۱۹۵۰، مطالعات بسیاری روی ساختار و خواص کاربید بور صورت گرفت [۱-۲]. کاربید بور پودر کریستالی تیره مایل به سیاه است و به دو شکل کریستال‌های سوزنی با شبکه رومبوهدرال و کریستال‌های ورقی شکل با شبکه هگزاگونال یافت می‌شود. ترکیب عمومی آن B_4C بوده و با توجه به دیاگرام فازي، ترکیب مذاب و جامد آن متفاوت است [۳، ۱]. پیوندهای بین اتم‌های بور و کربن در B_4C به صورت طبیعی کوالانت هستند. نقطه ذوب کاربید بور $2450^{\circ}C$ بوده و از این رو در دسته مواد دیرگداز قرار دارد. نقطه جوش کاربید بور $3500^{\circ}C$ است و در زیر این دما فشار بخار پایینی داشته و از این رو پایداری آن بالا است [۱-۳]. کاربید بور به علت پیوند کووالانسی دارای استحکام بالایی است. کاربید بور در دمای بالا استحکام بالایی دارد، به طوری که استحکام خمشی خود را تا دمای $1800^{\circ}C$ حفظ می‌کند و بعد از این دما استحکام آن کاهش می‌یابد [۴-۵]. به سبب استحکام بالا و دانسیته پایین، برای کاربردهای دما بالا با حداکثر نسبت استحکام به وزن کاربید بور بهترین گزینه است [۴-۵].

دانسیته اندازه‌گیری شده برای کاربید بور استوکیومتری برابر با $2/52 g/cm^3$ است [۶]. کاربید بور در مقایسه با سایر سرامیک‌ها هدایت الکتریکی بالایی دارد و این مقدار با افزایش درجه حرارت زیاد می‌شود. خواص الکتریکی کاربید بور وابسته به نسبت بور به کربن و خلوص ذرات می‌باشد و هر چه خلوص بالاتر باشد، مقاومت الکتریکی افزایش می‌یابد [۳-۴]. هدایت حرارتی کاربید بور در دمای اتاق $35 W/m.K$ است و با افزایش دما هدایت حرارتی آن کاهش پیدا می‌کند؛ لذا کاربید بور در برابر شوک‌های حرارتی مقاومت خوبی ندارد. مقدار حد تحمل شوک حرارتی آن $200^{\circ}C$ می‌باشد [۳، ۱].

کاربید بور ماده‌ای مناسب برای بسیاری از کاربردهای دما بالا است و خواصی نظیر سختی بالا،

دانشیته کم، نقطه ذوب بالا، مدول الاستیک بالا، خنثی بودن از نظر شیمیایی، جاذب نوترون و غیره را دارد [۷-۹] کاربرد بور به علت خواص فیزیکی، مکانیکی، شیمیایی و هسته‌ای یکی از مهمترین سرامیک‌های مهندسی در صنعت می‌باشد و پتانسیل بالایی برای بسیاری از کاربردهای سازه‌ای در دمای اتاق و در درجه حرارت‌های بالاتر دارد [۱۰].

اصلی‌ترین کاربردهای کاربرد بور در زمینه سرامیک‌های ساختاری بر پایه سختی بالا و مقاومت پوششی آن، استحکام مکانیکی در دمای پایین و بالا، وزن مخصوص پایین، مقاومت شیمیایی و حرارتی و خواص هسته‌ای است. یکی از کاربردهای این ماده به عنوان محیط خردایش، پودر پولیش و ابزارهای برشی برای مواد سخت مانند کاربردهای سمانته شده و دیگر سرامیک‌ها و سرامت‌های تکنیکی و آلیاژهای مختلف مانند برنج، فولاد زنگ نزن، آلیاژهای تیتانیوم، آلومینیوم و ... می‌باشد [۱۱-۱۲]. ترکیب وزن مخصوص کم، سختی بالا، مدول الاستیک بالا و مقاومت به ضربه کاربرد بور منجر به کاربرد کاربرد بور به عنوان زره‌های سرامیکی برای محافظت در برابر تهدیدهای بالستیکی در هلیکوپترها یا جلیقه‌ها، بدنه‌ها و وسایل حمل و نقل نظامی شده است [۱۱-۱۳]. ترکیب سختی بالا به همراه چقرمگی شکست مناسب نیز برای مواد بالستیک مورد نیاز است [۱۴]. کاربرد بور همچنین یک ماده جذاب در صنایع هسته‌ای است که کاربردهایی نظیر کنترل گلوله‌های میله‌ای و محافظت محفظه‌های نگهداری سوخت هسته‌ای را دارد. غلظت بالای اتم‌های بور در کاربرد بور منجر به جذب نوترون در راکتورهای هسته‌ای شده است [۱۲]. عیب اصلی کاربرد بور به عنوان یک سرامیک ساختاری در صنایع مختلف، تردی ذاتی این ماده است. بنابراین استحکام بخشی ماده از طریق تقویت کننده‌های ذره‌ای بسیار حائز اهمیت است به این علت که استحکام و چقرمگی کاربرد بور می‌تواند بدون کاهش قابل توجه سایر خواص بهبود یابد [۱۴]. بر خلاف استحکام دما بالا، کاربردهای کاربرد بور به علت مشکل در زینتر پذیری، چقرمگی شکست پایین و مقاومت به اکسیداسیون کم در دماهایی بیشتر از ۱۰۰۰ درجه سانتی‌گراد نسبتاً محدود شده است. متراکم کردن کاربرد بور به علت نقطه ذوب بالا، ضریب نفوذ در خود پایین و فشار بخار بالا مشکل است [۱۱]. کاربرد بور به علت پیوند کوالانت، پلاستیسیته کم، مقاومت بالا در برابر لغزش مرز دانه و تنش سطحی کم در حالت جامد زینتر پذیری خوبی ندارد. پیوند کوالانت قوی منجر به نفوذ در خود پایین شده و این امر مانع تراکم به وسیله روش‌های زینتر حالت جامد می‌شود و یا اینکه دماهای زینتر بسیار بالایی مورد نیاز است [۱۴، ۱۱-۱۵].

تراکم کاربرد بور به صورتی که منجر به کاهش خواص مکانیکی نشود، از طریق افزودن کمک زینتر مناسب و یا اعمال فشار خارجی بالا (یعنی پرس گرم یا پرس ایزواستاتیک گرم) امکان پذیر است [۱۶]. در کار حاضر تاثیر افزودن کربن و کمک زینترهای کاربردی بر رفتار زینتر و خواص کاربرد بور بررسی شده است.

۲- اثر افزودن مواد مختلف بر رفتار زینتر و خواص کاربرد بور

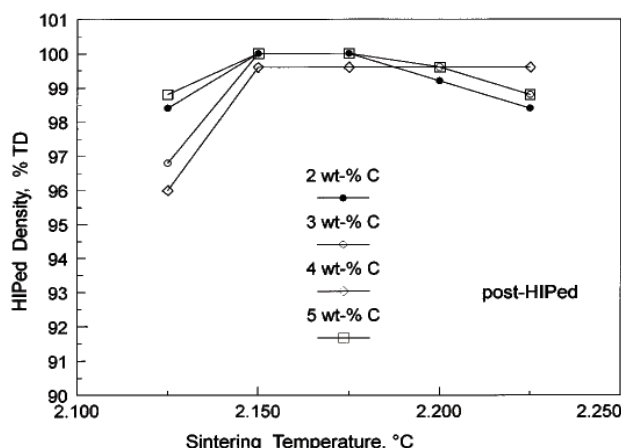
تاکنون اثر افزودنی‌های بسیاری بر زینتر پذیری و خواص مکانیکی کاربرد بور بررسی شده است. در این تحقیق سعی شده تاثیر افزودن کربن و کمک زینترهای کاربردی که منجر به بهبود زینتر پذیری و خواص کاربرد بور می‌شوند مورد بررسی قرار گیرد.

۲-۱- تاثیر افزودن کربن بر رفتار زینتر و خواص کاربرد بور

کربن به عنوان افزودنی متداول جهت زینترینگ B_4C به کار برده می‌شود [۲۲-۱۷]. افزودن کربن باعث ممانعت از انتقال جرم در حین فرآیند زینتر و لذا جلوگیری از رشد دانه‌ها می‌شود. شواتز^۱ و همکارانش، اثر افزودن کربن آزاد را بر خواص زینتر و خواص مکانیکی B_4C بررسی کرده‌اند [۱۷]. در کار تحقیقاتی مذکور، از رزین فنولیک به عنوان منبع کربن آزاد و از متد ریخته‌گری تزریقی برای تهیه قطعات خام و سپس از روش زینتر بدون اعمال فشار برای زینتر قطعات استفاده شده است. ماکزیمم دانشیته‌ی نسبی در حالتی است که حداکثر ۴ درصد وزنی ذرات کربن به پودر کاربرد بور اضافه شود. با افزایش درصد کربن به مقادیر بیش از ۴wt% دانشیته نسبی کاهش می‌یابد. وجود ذرات نانومتری از کربن، انتقال جرم سطح به سطح را ما بین ذرات B_4C محدود نموده و لذا از رشد دانه‌ها ممانعت به عمل می‌آورد [۱۷، ۱۹].

¹ Schwetz

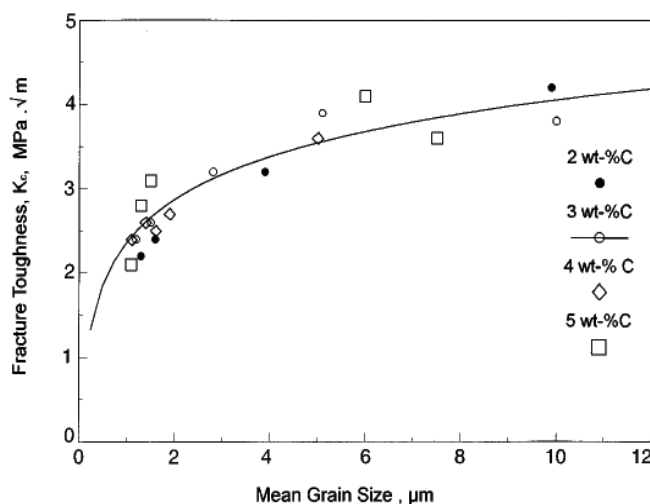
در شکل ۱ اثر دما و درصد کربن بر دانسیته نسبی قطعات پرس ایزو استاتیک گرم شده نمایش داده شده است. مشاهده می‌گردد که قطعات تقریباً به ۱۰۰٪ دانسیته نسبی رسیده‌اند [۱۸].



شکل ۱- نمودار تغییرات دانسیته نسبی قطعات حاوی کمک زینتر کربن، زینتر شده به روش پرس ایزو استاتیک گرم در فشار ۲۰۰ MPa بر حسب دما و درصد کربن [۱۸].

در زینتر حالت جامد B_4C ، کربن دو نقش ایفا می‌کند: در ابتدا در مراحل اولیه پخت حالت جامد، کربن آمورف به عنوان سدی در برابر انتقال ماده عمل کرده، از رشد دانه‌ها ممانعت می‌کند. علاوه بر این از انتقال، از طریق فاز بخار به وسیله دی اکسیداسیون ممانعت به عمل می‌آورد [۲۱-۲۲]. در مرحله دوم در دوره زینتر بعدی ذرات کربن به مرزها مهاجرت کرده و لذا رشد دانه‌ها را تا زمان رسوب گرافیت به صورت آگلومره در گوشه‌های دانه‌های B_4C محدود می‌کند.

در شکل ۲ چقرمگی شکست برای نمونه‌های زینتر شده توسط پرس ایزو استاتیک گرم نمایش داده شده است. با توجه به نمودار می‌توان دریافت که افزایش کربن اثر چندانی بر افزایش چقرمگی نداشته و عملاً بی تأثیر بوده است [۱۷]. مشکل استفاده از کربن آزاد، عدم امکان و یا دشواری توزیع یکنواخت کربن می‌باشد. عدم توزیع یکنواخت کربن منجر به کاهش دانسیته نهایی قطعه تولیدی می‌شود. راه مناسب دیگری که جهت افزایش کربن به سیستم مورد توجه قرار گرفته است، استفاده از کاربردها به ویژه کاربردهای انتقالی می‌باشد [۲۳].



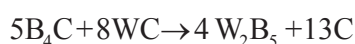
شکل ۲- تغییرات چقرمگی شکست بر حسب متوسط اندازه دانه و درصد کربن برای قطعات $C-B_4C$ زینتر شده توسط پرس ایزو استاتیک گرم [۱۷].

۲-۲- اثر افزودن WC

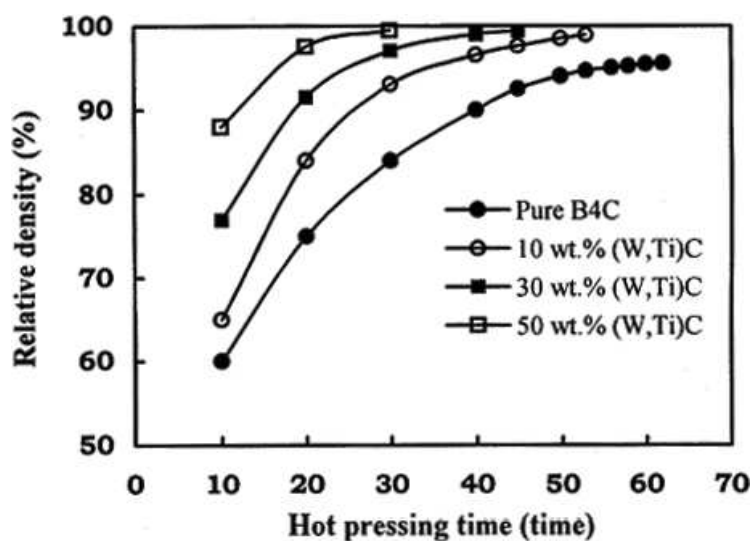
افزودنی دیگری که به عنوان کمک زینتر جهت بهبود خواص زینتر کاربرد بور مورد استفاده قرار گرفته است، کاربید تنگستن می‌باشد.

ون^۱ و همکارانش در مورد اثر افزودن WC و Co بر خواص زینترینگ B₄C به روش پرس داغ تحقیقاتی انجام داده‌اند [۲۴]. دانسیته نسبی، استحکام خمشی و چقرمگی شکست قطعات با افزایش درصد کاربید تنگستن افزایش یافته است، مقدار این چقرمگی در حد ۳ برابر قطعات استحصالی از B₄C خالص در دمای ۱۹۰۰°C می‌باشد که این افزایش چقرمگی به افزایش دانسیته نسبی و کاهش اندازه دانه‌ها نسبت داده می‌شود، مکانیزم انجام زینتر براساس زینتر فاز مایع و گذار از آن می‌باشد. در دمای پخت، Co همراه با WC به صورت مذاب بوده و تشکیل یک یوتکتیک می‌دهند، وجود این فاز مایع باعث بهبود فرآیند زینترینگ می‌شود. استحکام بالا و مکانیزم چقرمه شدن این قطعات به ریزساختار و مورفولوژی چند لایه فازهای تولیدی مرتبط می‌باشد. دمای پخت این قطعات ۱۹۰۰°C در نظر گرفته شده بود [۲۵].

در تحقیقی که توسط دنگ^۲ انجام شده است اثر همزمان حضور دو فاز TiC و WC بر خواص زینتر B₄C بررسی شده است [۲۶]. او از روش پرس داغ برای پخت این کامپوزیت استفاده نمود. نتایج کارهای این محقق حاکی از رخداد واکنشی در حین فرآیند پخت بوده که منجر به بهبود خواص زینتر B₄C و افزایش خواص مکانیکی می‌شود. به نظر این محقق افزایش دو ترکیب مذکور به صورت همزمان می‌تواند باعث تسریع فرآیند زینتر این قطعات شود. با اضافه کردن فازهای مذکور به B₄C دمای پخت از ۲۱۵۰°C به ۱۸۰۰°C کاهش یافته است. هردو فاز WC و TiC بعد از انجام واکنش به طور کامل حذف می‌شوند. واکنش‌های پیشنهادی به صورت زیر می‌باشند.



در شکل ۳ اثرات زمان پخت بر فرآیند زینتر نمایش داده شده است. مشاهده می‌شود که در صورت عدم حضور کمک زینتر، به زمان زیادی برای رسیدن به حداکثر دانسیته نیاز است و با افزایش کمک زینترها این زمان کاهش می‌یابد.

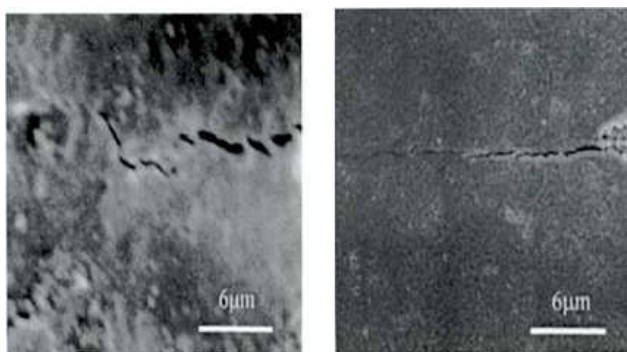


شکل ۳- تأثیر زمان پخت و مقدار کمک زینتر بر فرآیند زینتر B₄C-WC/TiC [۲۶].

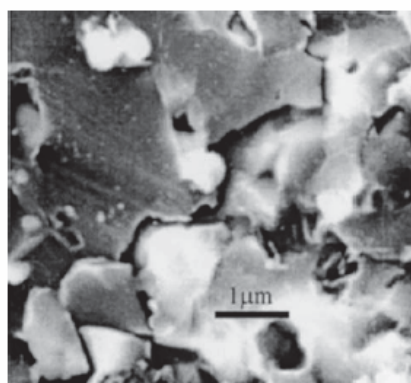
با افزایش افزودنی مذکور، استحکام خمشی و چقرمگی شکست افزایش یافته و به ترتیب از ۲۴۵MPa به ۶۹۰MPa و از مقدار ۲/۵ به ۴/۵MPa.m^{1/2} برای ترکیب حاوی ۴۰wt% از این افزودنی می‌رسد. براساس نظر دنگ در مورد اثر این افزودنی، مکانیزم غالب افزایش چقرمگی، ایجاد تنش‌های پسماند و ایجاد ریزترک‌ها می‌باشد. در شکل‌های ۴ و ۵ مسیر ترک ایجاد شده توسط سنبه ویکرز در سطح B₄C خالص و کامپوزیت حاوی افزودنی مقایسه شده است. مشاهده می‌گردد که مکانیزم انحراف ترک برای کامپوزیت‌های حاوی افزودنی رخ داده در حالیکه این مکانیزم در مورد B₄C خالص وجود ندارد.

¹ Wen

² Deng

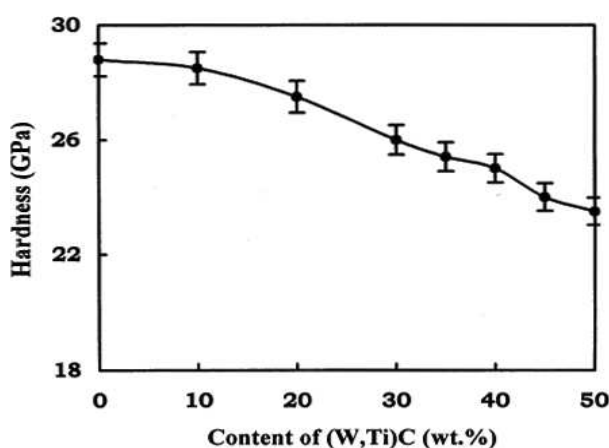


شکل ۴- مسیر ترک ایجاد شده توسط سنبه ویکرز در (a) B_4C (b) B_4C -WC/TiC [۲۶].



شکل ۵- شکست بین دانه‌ای در کامپوزیت ایجاد شده، افزایش استحکام را در پی دارد [۲۶].

با توجه به شکل ۶ تغییرات مقدار سختی این کامپوزیت بر حسب درصد کمک زینتر WC/TiC نمایش داده شده است. مشاهده می‌شود که سختی این کامپوزیت با افزایش درصد افزودنی کاهش یافته است. دلیل این امر به سختی کمتر دو فاز W_2B_5 و TiB_2 نسبت داده می‌شود. علاوه بر این، کاهش سختی به وجود تنش‌های پسماند در قطعه ناشی از عدم تطابق انبساط حرارتی ترکیبات فازی موجود در کامپوزیت نیز نسبت داده شده است [۲۶].



شکل ۶- تأثیر مقدار درصد کمک زینتر WC/TiC بر سختی کامپوزیت B_4C -WC/TiC [۲۶].

۳-۲- اثر افزودن TiC

سیگل^۱ اثر TiC را به عنوان کمک زینتر B_4C در دمای $2100-2200^{\circ}C$ بررسی نموده است [۲۷]. نمونه‌ها پس از انجام فرآیند CIP در فشار $200 MPa$ ، به روش بدون اعمال فشار زینتر شدند. با اندازه‌گیری ابعاد متوسط دانه‌های B_4C در درصدهای متفاوت

^۱ Sigle

از افزودنی TiC مشاهده شده است که تمایل آشکاری جهت رشد دانه‌ها با افزایش دمای زینتر وجود دارد. این تمایل با افزایش درصد افزودنی TiC کاهش می‌یابد که این امر بیانگر این موضوع است که افزودن ذرات فاز ثانویه TiC با تولید فازهای TiB_2 و C در مرزدانه‌ها موجب محدود شدن رشد ذرات B_4C می‌شود. نتایج مشابهی توسط سایر محققین گزارش شده است [۲۷-۲۸]. بر اساس تحقیق سیگل، ذرات TiB_2 نیز با افزایش دما درشت می‌شوند. بالاترین دانسیته نسبی برای نمونه‌های حاوی ۶wt% از TiC در دمای $2200^\circ C$ به دست آمده است.

TiC می‌تواند مقدار اکسیژن موجود در سیستم را با احیاء B_2O_3 کاهش دهد. شرط پیشرفت واکنش اینست که مقدار کربن استحصال از واکنش حداقل ۱/۷۵ برابر مقدار وزنی اکسیژن در پودر B_4C باشد [۲۷-۲۸].

۲-۴- اثر SiC بر زینترینگ و خواص کاربردی بور

در زمینه استفاده از کاربردی سیلیسیوم به عنوان کمک زینتر تحقیقات فراوانی صورت گرفته است که در تمام این تحقیقات به تأثیر مثبت کاربردی سیلیسیوم بر زینتر و خواص مکانیکی کاربردی بور تأکید شده است [۲۹-۳۰].

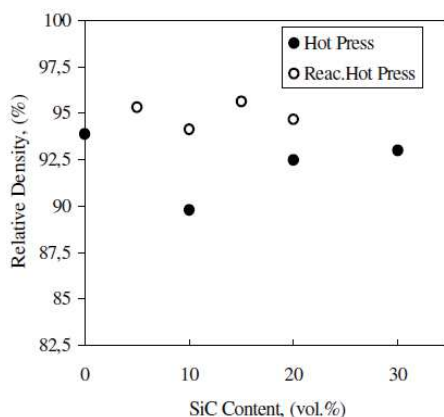
زینتر قطعات کاربردی بور- کاربردی سیلیسیوم به روش بدون اعمال فشار توسط بیلینگتون^۱ در سال ۱۹۶۴ انجام شده است. قطعات α -SiC با ۳۰-۱۰٪ وزنی از کاربردی بور در دمای $2200-2300^\circ C$ زینتر شده است. زینتر این قطعات با ایجاد یک فاز مایع یوتکتیکی همراه با انقباض زیاد بوده و ماکزیمم دانسیته محاسبه شده، ۸۷/۷٪ دانسیته تئوری برای قطعات حاوی ۳۰٪ وزنی از کاربردی بور می‌باشد [۳۱ و ۳۲].

توینوت^۲ نمونه‌ها را در درصدهای متفاوتی از ۱۰ تا ۹۰ درصد کاربردی سیلیسیوم به دو روش پرس داغ و زینتر بدون فشار درست کرد. در پرس داغ نمونه‌ها تحت فشار ۳۰۰۰ - ۷۰۰ بار در دمای ۱۲۰۰ تا ۱۷۵۰ درجه سانتی‌گراد و در زینتر بدون فشار نمونه‌ها برای ۲ ساعت در دمای $2000^\circ C$ و تحت اتمسفر آرگون قرار گرفتند [۳۳].

اندازه دانه در تمامی حالات کمتر از ۶ میکرون بود و چقرمگی شکست تغییرات قابل توجهی نداشت. همچنین با افزایش درصد SiC میزان تخلخل‌های باز کاهش یافته و دانسیته نسبی تا ۹۹٪ افزایش پیدا کرد [۳۳].

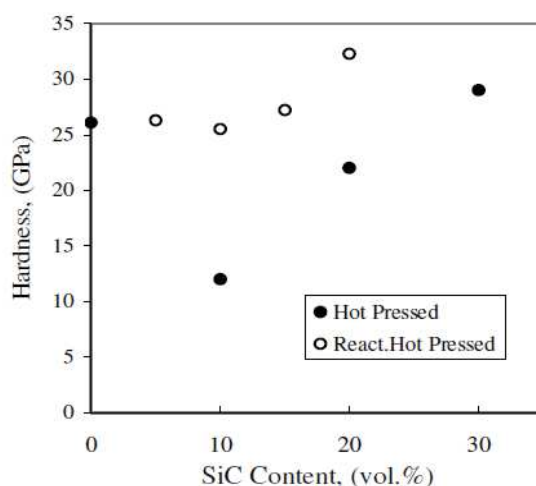
سahین^۳ و همکارانش نمونه‌ها را با دو روش پرس داغ و پرس داغ واکنشی در $2200^\circ C$ و فشار ۱۰۰ MPa برای یک ساعت و در محیط خلأ پخت کرد. نمونه‌های پرس داغ حاوی ۰، ۱۰، ۲۰ و ۳۰ درصد حجمی کاربردی سیلیسیوم بود که بیشترین سختی برای نمونه ۳۰٪ و برابر ۲۹ GPa حاصل شد [۳۴].

در نمونه‌های پرس داغ واکنشی، از سیلیس و کربن به عنوان ری اکتیو استفاده شد. این نمونه‌ها که حاوی ۵، ۱۰، ۱۵ و ۲۰ درصد کاربردی سیلیسیوم بود سختی و دانسیته نسبی بالاتری از نمونه‌های پرس داغ داشتند (شکل ۷). ساهین دانسیته نسبی ۹۵٪ را در این روش و در ترکیب حاوی ۱۵٪ کاربردی سیلیسیوم به دست آورد. این در حالی بود که سختی نمونه حاوی ۲۰٪ برابر با ۳۲ GPa گردید (شکل ۸) [۳۴].



شکل ۷- تغییرات دانسیته نسبی بر حسب درصد حجمی کاربردی سیلیسیوم [۳۴]

¹ Billington
² Thevenot
³ Sahin



شکل ۸- تغییرات سختی بر حسب درصد حجمی کاربید سیلیسیوم [۳۴]

سahین در آزمایشی دیگر نشان داد اگر چه در روش PSS دانسیته نسبی کامپوزیت تا ۹۸/۸٪ افزایش پیدا می کند اما استفاده از مواد واکنشی B_2O_3 ، SiO_2 و C برای تولید کامپوزیت های B_4C/SiC به این روش و در دمای $1750 - 1700^\circ C$ ، کاهش دانسیته نسبی را به همراه داشته و با افزایش کاربید سیلیسیوم سختی کاهش پیدا می کند [۳۵].

۲-۵- اثر Be_2C بر زینتر پرس داغ و خواص کاربید بور

پروچزکا^۱ اثر افزودن کاربید بریلیم را بر خواص کامپوزیت B_4C بررسی نموده است. این کامپوزیت بر اساس گزارش پروچزکا دارای دانسیته حداقل ۸۵٪ و حداکثر ۹۶٪ دانسیته تئوری خواهد بود. کامپوزیت مذکور همگن و دارای دانه های هم محور بود. این کامپوزیت با آمیختن مستقیم پودر B_4C با Be_2C ایجاد می شود [۳۶].

Be_2C به عنوان عامل زینتر برای تولید محصولات زینتر از B_4C استفاده می شود. مخلوط کردن این پودرها در اتمسفری باید صورت بگیرد که تأثیر منفی روی خواص محصول نهایی نداشته باشد به طور مثال مثل از هوای خشک یا آرگون برای جلوگیری از هیدرولیز شدن کاربید بریلیم استفاده می شود [۳۷].

۳- نتیجه گیری

- کربن و افزودنی های کاربیدی کمک زینترهایی مناسب جهت بهبود خواص زینتر کامپوزیت های کاربید بور می باشند. افزودن کربن باعث ممانعت از انتقال جرم در حین فرآیند زینتر و لذا جلوگیری از رشد دانه ها می شود.
- افزودن WC به همراه Co منجر به افزایش دانسیته نسبی، استحکام خمشی و چقرمگی شکست B_4C تهیه شده به روش پرس داغ می شود. افزایش چقرمگی به افزایش دانسیته نسبی و کاهش اندازه دانه ها نسبت داده می شود، مکانیزم انجام زینترینگ براساس زینتر فاز مایع و گذار از آن می باشد. افزودن همزمان دو فاز TiC و WC بر کامپوزیت B_4C تهیه شده به روش پرس داغ منجر به رخداد واکنشی در حین فرآیند پخت می شود که بهبود زینتر و افزایش خواص مکانیکی را به دنبال دارد.
- افزودن ذرات فاز ثانویه TiC به کامپوزیت B_4C تهیه شده به روش زینتر بدون اعمال فشار با تولید فازهای TiB_2 و C در مرز دانه ها موجب محدود شدن رشد ذرات B_4C می شود.
- در زمینه استفاده از کاربید سیلیسیوم به عنوان کمک زینتر تحقیقات فراوانی صورت گرفته است که در تمام این تحقیقات به تأثیر مثبت کاربید سیلیسیوم بر زینتر و خواص مکانیکی کاربید بور تأکید شده است. با افزایش درصد SiC میزان تخلخل های باز کاهش یافته و دانسیته نسبی افزایش پیدا می کند.

¹ Prochozka

- [1] H. Baharvandi, A. Hadian, Pressureless Sintering of TiB_2 - B_4C Ceramic Matrix Composite, *Journal of materials engineering and performance* 17 (6) (2008) 838-841.
- [2] A.O. Sezer, J. Brand, Chemical vapor deposition of boron carbide, *Materials Science and Engineering: B* 79 (3) (200) 191-202.
- [3] A.S. Ramos, S.P. Taguchi, E.C. Ramos, V.L. Arantes, S. Ribeiro, High-energy ball milling of powder B-C mixtures, *Materials Science and Engineering: A* 422 (1) (2006) 184-188.
- [4] Alizadeh, E. Taheri-Nassaj, N. Ehsani, Synthesis of boron carbide powder by a carbothermic reduction method, *Journal of the European Ceramic Society* 24 (10) (2004) 3227-3234.
- [5] 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* 29 (1) (2010) 92-97.
- [6] J. Lee, C. Won, S. Joo, D. Maeng, H. Kim, Preparation of B_4C powder from B_2O_3 oxide by SHS process, *Journal of materials science letters* 19 (11) (2000) 951-954.
- [7] L. Jacobsohn, M. Nastasi, L. Daemen, Z. Jenei, P. Asoka-Kumar, Positron annihilation spectroscopy of sputtered boron carbide films, *Diamond and related materials* 14 (2) (2005) 201-205.
- [8] F. Thévenot, Boron carbide—a comprehensive review, *Journal of the European Ceramic Society* 6 (4) (1990) 205-225.
- [9] S. Mitsudo, H. Hoshizuki, K. Matsuura, T. Saji, T. Idehara, M. Glyavin, Boron carbide ceramics sintering by using 24 GHz compact gyrotron, *Novel Materials Processing by Advanced Electromagnetic Energy Sources: Proceedings of the International Symposium on Novel Materials Processing by Advanced Electromagnetic Energy Sources (MAPEES'04)*, Elsevier Science (2005) 155.
- [10] J.E. Zorzi, C.A. Perottoni, J. Da Jornada, Hardness and wear resistance of B_4C ceramics prepared with several additives, *Materials Letters* 59 (23) (2005) 2932-2935.
- [11] K. Suri, C. Subramanian, J. K. Sonber and T. S. R. Ch. Murthy, "Synthesis and consolidation of boron carbide: a review", *Int. Mat. Rev.*, 55, 2010.
- [12] F. Lorenzo and W. Hankla, "Mechanical properties of particulate-reinforced boron carbide composite" s, M. Sc. Thesis, Department of Mechanical Engineering College of Engineering University of South Florida, 2008.
- [13] J. E. Zorzi, C. A. Perottoni and J. A. H. daJornada, "Hardness and wear resistance of B_4C ceramics prepared with several additives", *Mat. Let.*, 59, 2932-2935, 2005.
- [14] K. Silver, "Processing of Nano-Sized Boron Carbide Powder", M. Sc. Thesis, School of Materials Science and Engineering, Georgia Institute of Technology, 2007.
- [15] H. W. Kim, Y. H. Koh and H. E. Kim, "Densification and mechanical properties of B_4C with Al_2O_3 as a sintering aid", *J. Am. Ceram. Soc.*, 83, 2863-2865, 2000.
- [16] T. Kumazawa, T. Honda, Y. Zhou, H. Miyazaki, H. Hyuga and Y. Yoshizawa, "Pressureless sintering of boron carbide ceramics", *Journal of Ceramic Society of Japan*, 116, 1319-1321, 2008.
- [17] K. A. Shwetz and W. K. A. Shwetz and W. Grellner, "The Influence of Carbon on the Microstructure and Mechanical Properties of Sintered Boron Carbide", *Journal of the less-Common Metals*, No. 82, 37-47, 1981.
- [18] K. A. Schwetz, L.S. Sigle, and L. Pfau, "Mechanical Properties of Injection Molded B_4C -C Ceramics", *J. of Solid State Chemistry*, Vol. 133, 68-76, 1985.
- [19] K. A. Schwetz, W. Grellner, and A. Lipp, "Science of Hard Materials, Conf. Proceedings", *Phys. Conf. Ser.* No. 75, Chap. 5, p. 413. Hilger Bristol, 1986.
- [20] T. Sogabe, "Preparation of B_4C -Mixed Graphite by Pressureless Sintering and its Air Oxidation Behavior", *Carbon*, Vol. 33, No. 12, pp.1783-88, 1995.
- [21] H. Suzuki, T. Hasse, "Effects of Carbon on Sintering of Boron Carbide", *Yogyo Kyokai Shi*, No.87, 1979, 430-433.
- [22] L. Grabchuk, P. S. Kislyi, "Sintering of Boron Carbide Containing Small Amounts of Free Carbon", *Proshkovoya Metallurgia*, No. 7, 27-3, 1995.
- [23] S. Matsuda and A. Kato, "Titanium-oxide based catalysts—A review", *Appl. Cata8:14*, 1983.
- [24] G. Wen, S. Li, B. Zhang, Z. Guo, Processing of in situ toughened BWC composites by reaction hot pressing of B_4C and WC, *Scripta materialia* 43 (9) (2000) 853-857.
- [25] Z. Zakhariev, D. Radev, Properties of polycrystalline boron carbide sintered in the presence of W 2 B 5 without pressing, *Journal of materials science letters* 7 (7) (1988) 695-696.
- [26] J. Deng, J. Zhou, Y. Feng, Z. Ding, Microstructure and mechanical properties of hot-pressed $B_4C/(W, Ti)$ C ceramic composites, *Ceramics international* 28 (4) (2002) 425-430
- [27] S. Matsuda and A. Kato, "Titanium-oxide based catalysts—A review", *Appl. Cata8:14*, 1983.
- [28] R. I. Bickley, T. González-Carreño, J. S. Less, L.Palmisano, and R. J. D. Tilley, "structural investigation of titanium-dioxide photocatalysts", *J. Solid State Chem.* 92:178, 1991.
- [29] M. Bougoin and F. Thevenot, "Pressureless Sintering of Boron Carbide With an Addition of Polycarbosilane", *J. Mat. Sci.*, No. 22, 109-114, 1987.
- [30] G. Gorny and M. Raczka, "Microstructure-property Relationship in B_4C -SiC Materials", *Solid state ionic*, Vol.101-103, 953-958, 1997.
- [31] H. Ietoh, K. Sugiura and H. Iiwahara, "sintering Preparation of TiB_2 - B_4C Composites by High Pressure Sintering", *J. Alloys and Compounds*, 222,186-181, 1986.

- [32] I.G. Talmy, "Boron Carbide Silicon Carbide Ceramics", United State Patent, No. 6069101, 2000.
- [33] F. Thevenot, "Sintering of Boron Carbide-Silicon Carbide Two-Phase Materials and Their properties", Journal of Nuclear Materials, Vol. 152, 1988, 154-162.
- [34] F. C. Sahin, N. Ergün, E. Turan and O. Yücel, "Preparation of B_4C/SiC Composites", 10th International conference and exhibition of the European ceramic society, Berlin, 2007.
- [35] F. C. Sahin, B. Apak, I. Akin, H. E. Kanbur, D. H. Genckan, A. Turan, G. Goller and O. Yucel, "Spark plasma sintering of B_4C-SiC composites", Solid State Sciences, 1-4, 2012.
- [36] S. Prochozka, "Dense sintered Boron Carbide Containing Beryllium carbide", U. S. Patent 4957884, 1977.
- [37] S. Tuffe, "Densification, Microstructure and Mechanical Properties of TiB_2-B_4C Based Composites", Int. J. of Refractory Metals of Hard Materials, vol. 14, 305-310, 1999.

