



1ST International Symposium on Nanotechnology
Advance Research Materials Center
Islamic Azad University of Najafabad Branch
11, 12 May, Isfahan Iran



ساخت و مشخصه یابی پودر نانو کامپوزیتی B_4C-TiB_2-TiC با فرایند آلیاژسازی مکانیکی

مهدی رفیعی^{۱*}، مرتضی شمعیان^۲، مهدی صالحی^۲

^۱مرکز تحقیقات مواد پیشرفته، دانشکده مهندسی مواد، واحد نجف آباد، دانشگاه آزاد اسلامی، نجف آباد، ایران

^۲دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

* نویسنده مسئول: rafiei_mahdi@yahoo.com

چکیده

در این تحقیق پودر نانو کامپوزیتی B_4C-TiB_2-TiC توسط فرایند آلیاژسازی مکانیکی پودرهای Ti و B_4C به ترتیب با نسبت های ۳ به ۲ ساخته شد. به منظور بررسی مکانیزم تشکیل این نانو کامپوزیت، تغییرات ساختاری ذرات پودر در حین فرایند آلیاژسازی مکانیکی و عملیات آنیل، توسط آنالیز پراش پرتو ایکس (XRD) مورد بررسی قرار گرفت. مورفولوژی و ریزساختار ذرات پودر اولیه و آسیاب کاری شده به ترتیب توسط آنالیزهای میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) و میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) مورد ارزیابی قرار گرفت. مشخص شد نانو کامپوزیت B_4C-TiB_2-TiC پس از ۳۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی با اندازه ذرات کمتر از ۱۰۰ نانومتر، بطور کامل تشکیل می شود. در مراحل اولیه فرایند آلیاژسازی مکانیکی، عنصر کربن درون ساختار تیتانیوم نفوذ می کند و ترکیب TiC تشکیل می شود. در ادامه با نفوذ عنصر بور درون ساختار تیتانیوم در زمان های بیشتر آسیاب کاری، ترکیب TiB_2 تشکیل می شود.

کلمات کلیدی: آلیاژسازی مکانیکی، نانو کامپوزیت B_4C-TiB_2-TiC ، آنالیز XRD، مکانیزم واکنش.

^۱- E-Mail: rafiei_mahdi@yahoo.com

Synthesis and characterization of B_4C-TiB_2-TiC nanocomposite by mechanical alloying process

M. Rafiei^{1*}, M. Shamanian², M. Salehi²

¹ Advanced Materials Research Center, Department of Materials Engineering, Najafabad Branch, Islamic Azad University, Najafabad, Iran

² Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan 84156-83111, Iran

* rafiei_mahdi@yahoo.com

Abstract

In this research, the B_4C-TiB_2-TiC nanocomposite powder was synthesized via mechanical alloying (MA) of Ti and B_4C powders with molar ratio of 3:2, respectively. In order to study the formation mechanism of this nanocomposite, the structural changes of powder particles during MA and after annealing were analyzed by X-ray diffraction (XRD) analysis. The morphology and microstructure of initial and ball milled powders were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM), respectively. It was found that the B_4C-TiB_2-TiC nanocomposite was formed completely after 30 h of MA with the particle size less than 100 nm. At early stages of MA, C element diffuses in to Ti structure and the TiC compound is formed. Then, with diffusion of B element in to Ti structure at longer milling times the TiB_2 phase is formed.

Keywords: Mechanical Alloying, B_4C-TiB_2-TiC Nanocomposite, XRD Analysis, Reaction Mechanism.

۱- مقدمه

کاربرد بور بعد از الماس و نیتريد بور سومین ماده سخت در دمای محیط است و می تواند تا دماهای بالا سختی خود را حفظ کند [۱۰۲]. ترکیب B_4C دارای خواص منحصر به فردی نظیر مدول الاستیک بالا، نقطه ذوب بالا، سطح مقطع جذب نوترون بالا، نقطه ذوب بالا، چگالی کم و مقاومت شیمیایی عالی می باشد. بعلاوه این ترکیب خواص مکانیکی عالی مانند سختی و مقاومت به سایش بالا از خود نشان می دهد. به خاطر این ویژگی های منحصر به فرد، این ترکیب برای محافظت از سطح بسیاری از قطعات در برابر مکانیزم های تخریب سطحی مورد استفاده قرار می گیرد. این ترکیب مشابه ترکیب TiB_2 علی رغم داشتن خصوصیات منحصر به فرد ذکر شده، از انعطاف پذیری پایینی برخوردار است که باعث محدود شدن کاربرد این ماده می شود. این نقطه ضعف را می توان با افزودن یک ترکیب سرامیکی دیگر مانند TiC به این ترکیبات بهبود داد [۳]. ترکیب B_4C به همراه ذرات TiB_2 پراکنده شده در زمینه آن، به منظور بهبود استحکام و چقرمگی شکست مورد مطالعه قرار گرفته اند [۷-۴]. در مطالعات بسیاری فاز TiB_2 بعنوان فاز ثانویه جهت بهبود خواص B_4C پیشنهاد شده است [۱۰-۷].

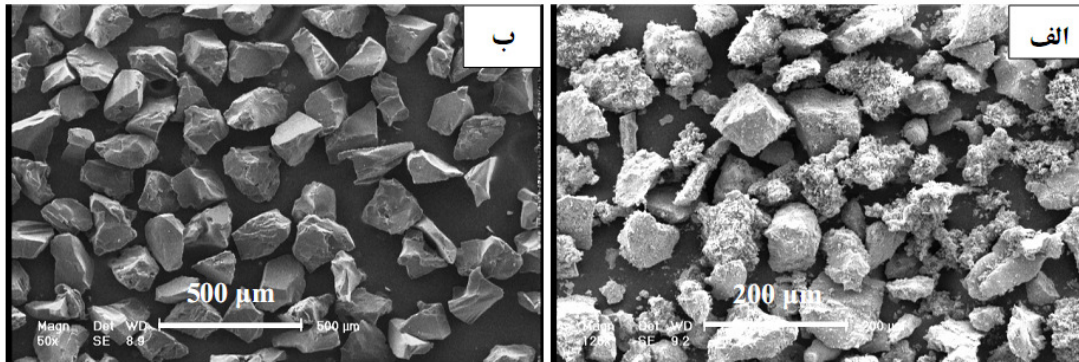
در مطالعات گذشته [۱۱-۱۳] برخی کامپوزیت های زمینه B_4C مانند B_4C-TiB_2 ، B_4C-Al و B_4C-SiC توسعه یافته اند. وانگ و همکارانش [۱۴] کامپوزیت متراکم B_4C-TiC را توسط آلیاژسازی پودرهای Ti و B_4C و عملیات سینترینگ تولید نمودند. این محققین نشان دادند فرایند نفوذ نقش اساسی را در تشکیل ترکیبات TiB_2 و TiC دارد. همچنین گزارش شد که فاز TiC قبل از فاز TiB_2 در حین آلیاژسازی مکانیکی تشکیل می شود.

لی و همکارانش [۱۵] نانو کامپوزیت TiB_2-TiC را از طریق آلیاژسازی مکانیکی پودرهای Ti و B_4C تولید کردند. مشخص شد که واکنش میان این پودرها بصورت احتراقی بعد از ۵ ساعت آلیاژسازی مکانیکی اتفاق می افتد. محصول نهایی شامل نانو ذرات TiC و میکرو ذرات TiB_2 بود.

در این تحقیق پودر نانو کامپوزیتی B_4C-TiB_2-TiC از طریق آسیاب کاری پودرهای Ti و B_4C تولید و پودر تهیه شده مشخصه یابی شد. همچنین مکانیزم تشکیل این پودر نانو کامپوزیتی مورد بحث و بررسی قرار گرفت.

۲- مواد و روش تحقیق

پودرهای Ti و B_4C به ترتیب با خلوص ۹۹/۵ و ۹۹ درصد بعنوان مواد اولیه مورد استفاده قرار گرفتند. مطابق شکل ۱ ذرات پودر تیتانیوم شکل نامنظم همراه با توزیع اندازه ذرات ۱۰۰-۵۰ میکرومتر داشتند. ذرات B_4C شکل گوشه دار یکنواخت با توزیع اندازه ذره ۲۰۰-۱۵۰ میکرومتر داشتند. پودرهای Ti و B_4C به ترتیب با نسبت استوکیومتری ۳ به ۲ با هم مخلوط شدند و عملیات آلیاژسازی مکانیکی در یک آسیاب سیاره ای پرانرژی و تحت اتمسفر آرگون در زمان های مختلف انجام شد. نسبت وزنی گلوله به پودر ۱۰ به ۱ و سرعت چرخش محفظه آسیاب ۳۰۰ دور بر دقیقه در نظر گرفته شد. نمونه هایی در زمان های مشخص از داخل محفظه آسیاب جهت مشخصه یابی فازی XRD توسط دستگاه مدل Philips X' PERT MPD برداشته شد. مورفولوژی ذرات پودر اولیه نیز توسط آنالیز SEM در یک دستگاه با مدل Philips XL30 مورد ارزیابی قرار گرفت. فرایند آنیل هم دما به منظور بررسی رفتار حرارتی ذرات پودر انجام شد.



شکل ۱: تصاویر SEM ذرات پودر (الف) تیتانیوم و (ب) کاربید بور.

مقداری کمی از پودر در یک لوله فولاد زنگ نزن درزبندی شد و به مدت ۱ ساعت در دمای ۱۲۰۰ درجه سانتیگراد در یک کوره معمولی عملیات حرارتی شد. جهت مشاهده و تعیین اندازه‌ی ذرات پودر کامپوزیتی B_4C-TiB_2-TiC پس از ۳۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی، از میکروسکوپ الکترونی عبوری مدل Zeiss 100 kV ساخت کشور آلمان مستقر در شرکت دی‌پترونیک تهران استفاده شد. به منظور آماده‌سازی نمونه، مقدار کمی از پودر مذکور در مایع اتانول ریخته شد و سپس توسط دستگاه اولتراسونیک به طور کامل درون این مایع توزیع گردید و یک قطره از دوغاب تولید شده جهت تصویرگیری درون دستگاه قرار داده شد.

۳- نتایج و بحث

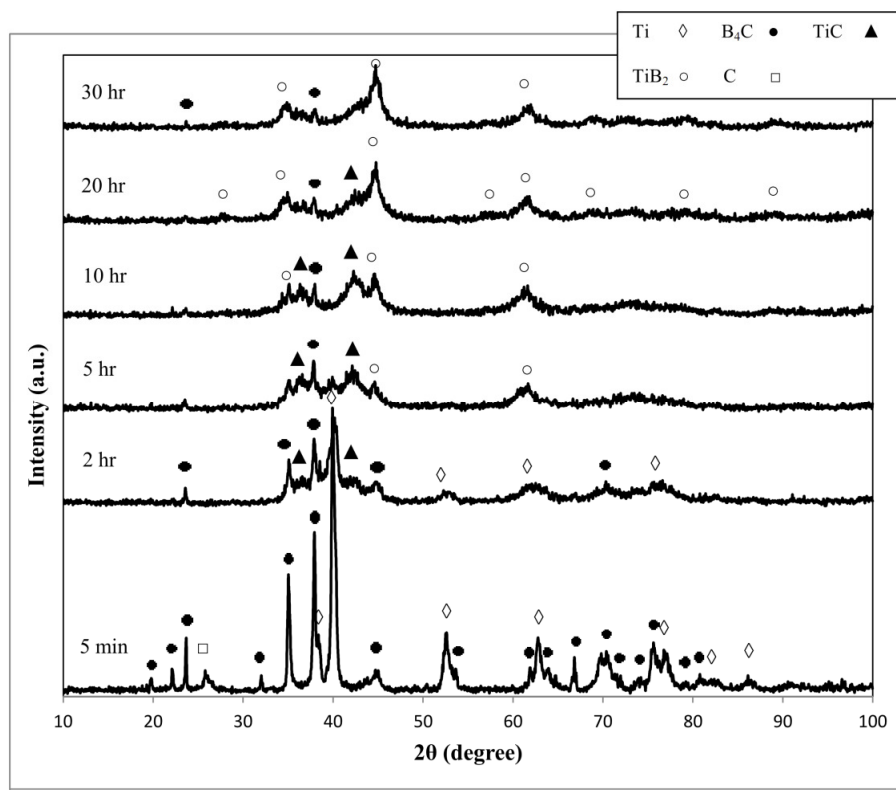
۳-۱- آلیاژسازی مکانیکی سیستم $3Ti-2B_4C$

الگوهای XRD سیستم $3Ti-2B_4C$ در زمان‌های مختلف فرایند آلیاژسازی مکانیکی در شکل ۲ ارائه شده‌اند. بعد از ۵ دقیقه آلیاژسازی مکانیکی، تنها پیک‌های مواد اولیه یعنی Ti و B_4C مشاهده شدند. همچنین یک پیک متعلق به کربن آزاد نیز مشاهده شد. با افزایش زمان آسیاب‌کاری تا ۲ ساعت، ارتفاع پیک‌های Ti و B_4C کاهش یافت و به‌طور همزمان پیک‌های فاز TiC در الگوی XRD مشاهده شدند. این امر نشان‌دهنده‌ی واکنش تدریجی^۱ میان پودرهای Ti و B_4C در حین فرایند آلیاژسازی مکانیکی و تشکیل تدریجی ترکیب TiC می‌باشد. با آسیاب‌کاری بیشتر (۵ ساعت)، فاز TiB_2 نیز تشکیل شد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، تشکیل این فاز در حین فرایند آلیاژسازی مکانیکی بعد از تشکیل فاز TiC اتفاق افتاد. آسیاب‌کاری این مخلوط پودری به مدت ۱۰ ساعت، منجر به ناپدید شدن کامل پیک‌های عنصر تیتانیوم، مخصوصاً پیک (۱۰۱) و افزایش تدریجی در شدت پیک‌های دوفاز TiC و TiB_2 گردید که نشان می‌دهد تشکیل این دوفاز در حین فرایند آلیاژسازی مکانیکی به صورت تدریجی اتفاق می‌افتد.

در زمان‌های بیشتر فرایند آلیاژسازی مکانیکی شدت پیک‌های فاز TiB_2 به صورت تدریجی به علت تشکیل بیشتر این فاز با افزایش زمان، افزایش یافت. به‌رحال، شدت پیک‌های فاز TiC ، مخصوصاً پیک‌های (۱۱۱) و (۲۰۰) با

^۱- Gradual reaction

آسیاب کاری بیشتر کاهش یافت. این موضوع را می توان به دو دلیل مربوط دانست: ۱- ایجاد ذرات ریزتر از فاز TiC در زمان های بیشتر آسیاب کاری در اثر برخورد ذرات TiC با گلوله های فولادی و ذرات سخت تر B_4C و TiB_2 موجود در مخلوط پودری. لی و همکارانش^۱ [۱۵] گزارش دادند که در حین فرایند آلیاژسازی مکانیکی مخلوط پودری Ti و B_4C ، محصول نهایی ترکیبی از ذرات نانومتری TiC و ذرات میکرومتری TiB_2 بود که به علت سختی بالاتر فاز TiB_2 در مقایسه با فاز TiC، این ذرات به عنوان گلوله های آسیابی کوچک در فرایند آسیاب کاری عمل می کنند و باعث کاهش اندازه ذرات پودر TiC در حین فرایند آلیاژسازی مکانیکی می شود. ۲- کاهش نظم کریستالی فاز TiC در نتیجه ضربات مکانیکی وارد شده به ساختار آن. این موضوع باعث پهن شدن پیک های فاز TiC و ناپدید شدن آن ها در زمینه می شود. سرانجام، بعد از ۳۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی، تنها پیک های فازهای B_4C ، TiB_2 و TiC مشاهده شدند که نشان دهنده ی تشکیل کامل پودر کامپوزیتی سرامیکی B_4C - TiB_2 -TiC بود.

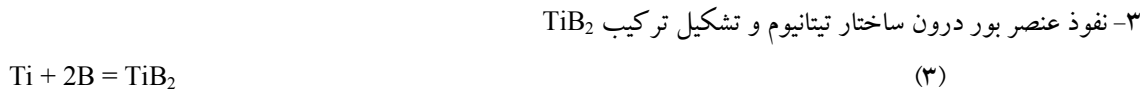
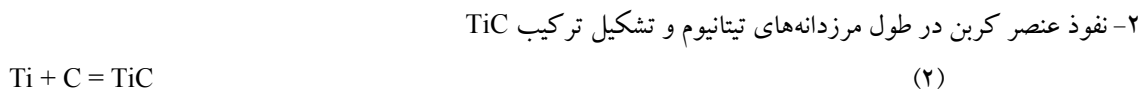
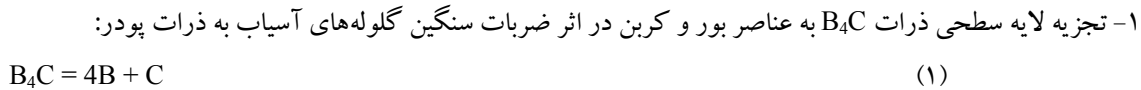


شکل ۲: الگوهای XRD مخلوط پودری $3Ti-2B_4C$ در زمان های مختلف آسیاب کاری.

بر اساس بحث انجام شده در بالا می توان نتیجه گرفت که در مراحل اولیه فرایند آلیاژسازی مکانیکی، عنصر کربن درون ساختار تیتانیوم نفوذ می کند و ترکیب TiC تشکیل می شود. اما هیچ گونه جابه جایی در موقعیت پیک های تیتانیوم مشاهده

^۱- Li et al.

نشد که این نشان می‌دهد عنصر کربن عمدتاً در مرزخانه‌های ساختار تیتانیوم نفوذ می‌کند. وو^۱ [۱۶] به مطالعه تولید مکانوشیمیایی پودر TiC پرداخت و گزارش داد که قبل از تشکیل ترکیب TiC عنصر کربن در طول مرزخانه‌های عنصر تیتانیوم نفوذ می‌کند. تشکیل فاز TiC قبل از تشکیل ترکیب TiB_2 در حین فرایند آلیاژسازی مکانیکی اتفاق می‌افتد. علت این امر نفوذ سریع‌تر عنصر کربن در ساختار تیتانیوم در مقایسه با نفوذ عنصر بور در ساختار تیتانیوم می‌باشد [۱۵]. در ادامه با نفوذ عنصر بور درون ساختار تیتانیوم در زمان‌های بیشتر آسیاب کاری ترکیب TiB_2 تشکیل می‌شود. مسیر واکنش این سیستم را می‌توان به صورت زیر در نظر گرفت:

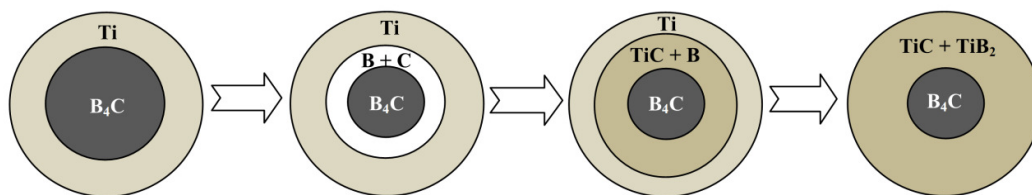


مکانیزم پیشنهادی تشکیل پودر کامپوزیتی B_4C-TiB_2-TiC در این سیستم، در شکل ۳ نشان داده شده است. همان‌طور که مشاهده می‌شود، در حین فرایند آلیاژسازی مکانیکی و در مراحل اولیه این فرایند، یک لایه نازک از پودر Ti ذرات سخت B_4C را احاطه می‌کند. تجزیه سطحی ذرات B_4C در اثر ضربات ناشی از برخورد گلوله‌های آسیاب به ذرات پودر B_4C ، منجر به تشکیل عناصر کربن و بور آزاد می‌شود. این عناصر کربن و بور آزاد ایجاد شده روی الگوی XRD قابل مشاهده نیستند. وانگ^۲ و همکارانش [۱۷] گزارش دادند که این عناصر کربن و بور تولید شده، دارای ساختار آمورف هستند. کربن به علت چگالی بالای فصل مشترک‌ها و عیوب کریستالی ایجاد شده در اثر فرایند آلیاژسازی مکانیکی به درون مرزخانه‌های ساختار تیتانیوم نفوذ می‌کند و ترکیب TiC تشکیل می‌شود. سپس، بور به درون ساختار تیتانیوم نفوذ می‌کند و ترکیب TiB_2 تشکیل می‌شود و یک لایه کامپوزیتی سخت و ترد حاوی فازهای TiC و TiB_2 ، ذرات B_4C را احاطه می‌کنند. این لایه کامپوزیتی در اطراف ذرات B_4C همانند یک سد نفوذی^۳ عمل کرده و واکنش بیشتر میان تیتانیوم و ذرات B_4C را به تعویق می‌اندازد. در ادامه فرایند آسیاب کاری، این سد نفوذی ایجاد شده در اطراف ذرات B_4C در اثر ضربات حاصل از گلوله‌های فولادی آسیاب شکسته شده و لایه سطحی ذرات B_4C مجدداً توسط لایه نازکی از تیتانیوم احاطه می‌شود. این مراحل مجدداً به صورت تناوبی تا مصرف شدن کامل عنصر تیتانیوم در حین فرایند آلیاژسازی مکانیکی اتفاق می‌افتند.

¹- Wu

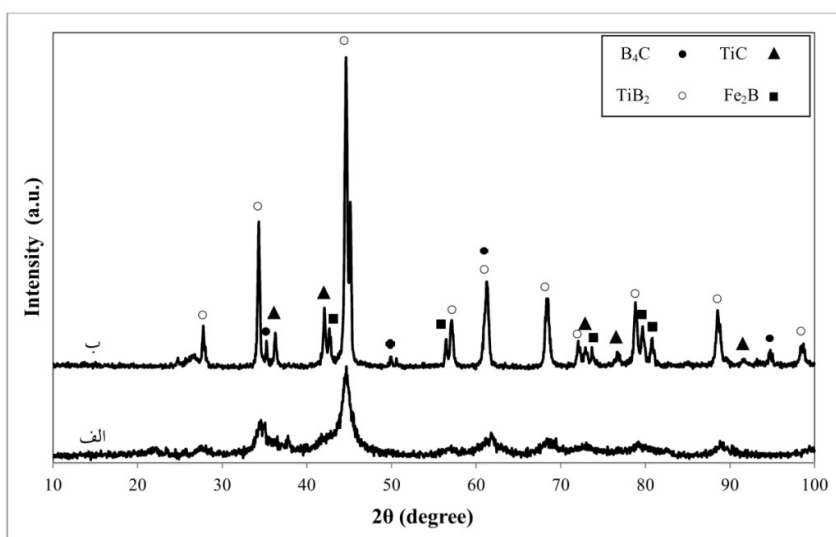
²- Wang

³- Diffusion barrier



شکل ۳: نمایی از مکانیزم پیشنهادی واکنش میان B_4C و Ti در حین فرایند آلیاژسازی مکانیکی.

شکل ۴ الگوهای XRD سیستم $3Ti-2B_4C$ را بعد از ۳۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی و عملیات حرارتی در $1200^\circ C$ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت نشان می دهد.

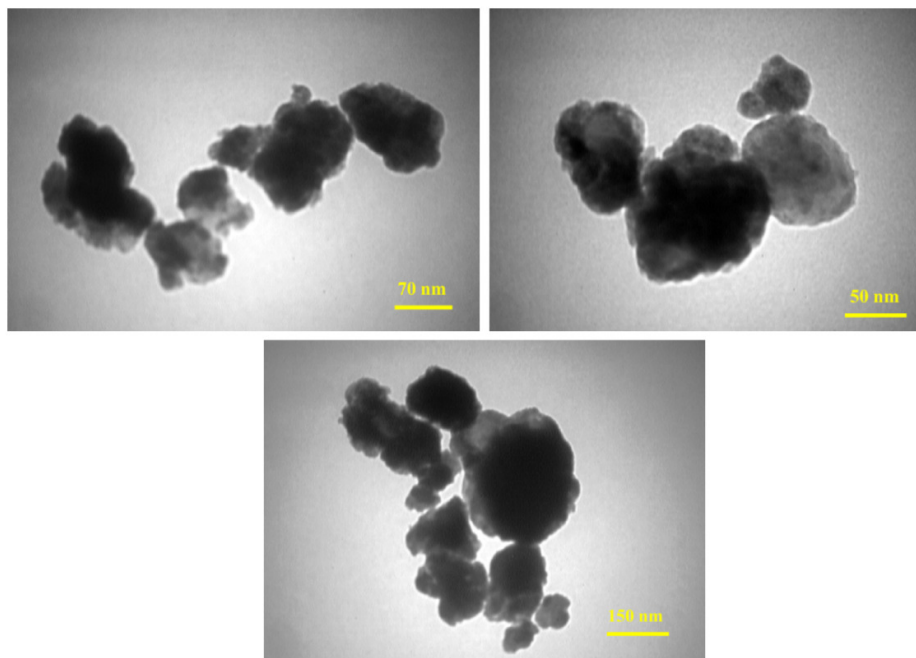


شکل ۴: الگوهای XRD مخلوط پودری $3Ti-2B_4C$ (الف) بعد از ۳۰ ساعت آسیاب کاری و (ب) بعد از ۳۰ ساعت آسیاب کاری و عملیات حرارتی در $1200^\circ C$ درجه سانتیگراد به مدت ۱ ساعت.

همان طور که مشاهده می شود، بعد از عملیات حرارتی شدت پیک های TiB_2 افزایش یافت و پهنای آن ها کاهش یافت که دلیل آن حذف تنش های ایجاد شده در اثر فرایند آلیاژسازی مکانیکی و منظم تر شدن ساختار کریستالی بعد از حرارت دهی می باشد. همان طور که قبلا اشاره شد، شدت پیک های TiC با افزایش زمان آسیاب کاری در زمان های بالاتر آسیاب کاری کاهش یافت. بعد از عملیات حرارتی پودر ۳۰ ساعت آسیاب کاری شده، شدت پیک های فاز TiC در نتیجه رشد ذرات این فاز و منظم تر شدن ساختار آن افزایش یافت. پیک های ضعیفی از فاز Fe_2B نیز در الگوی XRD پودر عملیات حرارتی شده مشاهده شد که این به علت ورود ناخالصی آهن از بدنه و گلوله های فولادی به درون پودر در حین فرایند آلیاژسازی مکانیکی می باشد.

۳-۲- مشاهدات TEM

شکل ۵ تصاویر TEM ذرات پودر سیستم $3Ti-2B_4C$ را بعد از ۳۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی نشان می‌دهد. همان‌طور که قبلاً هم اشاره شد، بعد از ۳۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی این سیستم، پودر کامپوزیتی B_4C-TiB_2-TiC به طور کامل تشکیل شد. همان‌طور که در تصاویر مشاهده می‌شود، در اثر وقوع واکنش مکانوشیمیایی در حین فرایند آلیاژسازی مکانیکی، برخی از ذرات نانومتری (زیر ۱۰۰ نانومتر) نیز در تصویر مشاهده شدند.



شکل ۵: تصاویر TEM از ذرات پودر سیستم $3Ti-2B_4C$ پس از ۳۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی.

در واقع می‌توان گفت که یک پودر نانو کامپوزیتی تولید شده است. فرایند آلیاژسازی مکانیکی عمدتاً باعث ایجاد مواد نانوساختار می‌شود نه نانوذرات، اما چنانچه در حین این فرایند واکنش شیمیایی از نوع تدریجی و نه احتراقی به صورت درجا اتفاق افتد و ذرات پودر ترد باشند امکان ایجاد نانوذرات نیز وجود دارد. در این تحقیق همان‌طور که اشاره شد، واکنش میان Ti و C به صورت تدریجی اتفاق افتاد که این امر همان‌طور که در تصاویر TEM مشاهده می‌شود باعث ایجاد ذرات نانومتری شد. در این سیستم به علت وقوع واکنش میان Ti و B_4C در حین فرایند آلیاژسازی مکانیکی و ایجاد فازهای تردی نظیر TiC و TiB_2 و همچنین حضور فاز B_4C در ترکیب نهایی پودر، نرخ شکست ترد ذرات پودر بر نرخ جوش سرد ذرات غالب بوده و افزایش زمان آسیاب کاری به تدریج باعث کاهش اندازه ذرات تا ابعاد نانومتری می‌شود. لی و همکارانش^۱ [۱۵] نیز تولید ترکیب کامپوزیتی دوتایی TiB_2-TiC را از طریق آلیاژسازی مکانیکی مورد بررسی قرار دادند و گزارش نمودند که بعد از آلیاژسازی مکانیکی مخلوط پودری Ti و B_4C ذرات نانومتری TiC

^۱- Li et al.

ذرات میکرومتری TiB_2 تشکیل شدند. این محققین ایجاد این ذرات نانومتری در اثر فرایند آلیاژسازی مکانیکی را به وقوع تدریجی واکنش میان عناصر کربن و تیتانیوم و همچنین ریز شدن ذرات فاز TiC در اثر برخورد گلوله‌های آسیاب و ذرات سخت تر TiB_2 با ذرات این فاز در زمان‌های بیشتر فرایند آلیاژسازی مکانیکی، نسبت دادند.

۴- نتیجه گیری

در این تحقیق نانوکامپوزیت B_4C-TiB_2-TiC با موفقیت پس از ۳۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی از طریق واکنش میان پودرهای Ti و B_4C تولید شد و نتایج زیر بدست آمد:

- ۱- واکنش میان پودرهای Ti و B_4C در حین فرایند آلیاژسازی مکانیکی بصورت تدریجی اتفاق می افتد.
- ۲- تشکیل فاز TiC قبل از تشکیل ترکیب TiB_2 در حین فرایند آلیاژسازی مکانیکی اتفاق می افتد. علت این امر نفوذ سریع تر عنصر کربن در ساختار تیتانیوم در مقایسه با نفوذ عنصر بور در ساختار تیتانیوم می باشد.
- ۳- وقوع واکنش تدریجی میان Ti و B_4C در حین فرایند آلیاژسازی مکانیکی باعث تشکیل نانوذرات کامپوزیتی پس از ۳۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی شد.
- ۴- مکانیزم وقوع واکنش در این سیستم به این صورت بود که در ابتدا تجزیه لایه سطحی ذرات B_4C به عناصر بور و کربن اتفاق می افتد، در ادامه با نفوذ عنصر کربن در طول مرزخانه‌های تیتانیوم، ترکیب TiC تشکیل می شود و در نهایت نفوذ عنصر بور درون ساختار تیتانیوم منجر به ایجاد ترکیب TiB_2 شد.

مراجع

- [1]. Han, Z., Li, G., Tian, J., Cu, M., "Microstructure and mechanical properties of boron carbide thin films", Mater. Lett. Vol. 57, pp. 899-903, 2002.
- [2]. Salimijazi, H.R., Coyle, T.W., Mostaghimi, J., Leblanc, L., "Microstructure of vacuum plasma-sprayed boron carbide", J. Therm. Spray. Technol. Vol. 14, pp. 362-366, 2005.
- [3]. Yamada, S., Hirao, K., Yamauchi, Y., Kanzaki, S., "High strength B_4C-TiB_2 composites fabricated by reaction hot pressing", J. Eur. Ceram. Soc. Vol. 23, pp. 1123-1130, 2003.
- [4]. Kim, D.K., Kim, C.H., "Pressureless sintering and microstructural development of B_4C-TiB_2 based composites", Adv. Ceram. Mater. Vol. 3, pp. 52-55, 1988.
- [5]. Tuffe, S., Dubois, J., Fantozzi, G., Barbier, G., "Densification, microstructure and mechanical properties of TiB_2-B_4C based composites", Int. J. Refract. Metals Hard Mater. Vol. 14, pp. 305-310, 1996.
- [6]. Skorokhod, V., Vlajic, M.D., Krstic, V.D., "Mechanical properties of pressureless sintered boron carbide containing TiB_2 phase", J. Mater. Sci. Lett. Vol. 15, pp. 1337-1339, 1996.
- [7]. Skorokhod, V., Krstic, V.D., "High strength-high toughness B_4C-TiB_2 composites", J. Mater. Sci. Lett. Vol. 19, pp. 237-239, 2000.
- [8]. Sigl, L.S., Schwetz, K.A., " B_4C-TiB_2 composites with improved fracture resistance", Japanese J. Appl. Phys. Vol. 10, pp. 224-225, 1994.

- [9]. Goto, T., Li, J., Hirai, T., in: Proc. of the 1998 17th Conference on Thermoelectrics, IEEE 8 574–577, 1998.
- [10] Levin, L., Frage, N., Dariel, M.P., “The effect of Ti and TiO_2 additions on the pressureless sintering of B_4C ”, Met. Mater. Trans. A. Vol. 30. pp. 3201–3210, 1999.
- [11]. Sigl, L.S., “Microcracking in B_4C/TiB_2 composites”, J. Am. Ceram. Soc. Vol. 78 (9) pp. 2374–2380, 1995.
- [12]. Telle, R., Petzow, G., “Strengthening and toughening of boride and carbide hard material composites”, Mater. Sci. Eng. A Vol. 105 (106), pp. 97–104, 1988.
- [13]. Grazian, T., Bellosi, A., “Production and characteristics of B_4C/TiB_2 composites”, Key Eng. Mater. Vol. 104–107, pp. 125–132, 1995.
- [14]. Wang, H., Sun, S., Wang, D., Tu, G., “Characterization of the structure of TiB_2/TiC composites prepared via mechanical alloying and subsequent pressureless sintering”, Powder Technol. Vol. 217, pp. 340–346, 2012.
- [15]. Li, J., Li, F., Hu, K., Zhou, Y., “ TiB_2/TiC nanocomposite powder fabricated via high energy ball milling”, J. Eur. Ceram. Soc. Vol. 21, pp. 2829–2833, 2001.
- [16]. Wu, N.Q., “Mechanosynthesis mechanism of TiC powder”, Materials Science and Technology, Vol. 14(4), pp. 287-292, 1997.
- [17] Wang, H., Wu, W., Sun, S., Bian, X., Tu, G., “Characterization of the structure of TiB_2/TiC nanocomposite powders fabricated by high-energy ball milling”, Ceramics International, Vol. 37, pp. 2689-2693, 2011.