



Mahdi.khodaei01@gmail.com

مهندس مهدی خدایی،
نویسنده مسئول مقاله،
دانشگاه صنعتی مالک اشتر

مروری بر تاثیر افزودنی‌های TiC و TiB_2 بر سینترپذیری و خواص مکانیکی کامپوزیت‌های زمینه SiC

مهدی خدایی^{۱*}، حمیدرضا بهاروندی^۲، ناصر احسانی^۳، امید یعقوبی زاده^۴

^۱ کارشناس ارشد مهندسی مواد مرکب، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران،

^۲ دانشیار، مجتمع مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

^۳ استاد، مجتمع مواد و فناوری‌های ساخت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

^۴ دانشجوی دکتری مهندسی مواد، دانشگاه امام خمینی (ره)، قزوین، ایران

چکیده: کاربرد سیلیکون (SiC) به دلیل خواص مکانیکی ایده‌آل همچون سختی بالا، چگالی پایین، دمای ذوب بالا، مدول بالا و غیره به یک ماده مهندسی مناسب برای کاربردهای دما بالا و مناسب برای ابزارهای برشی تبدیل شده است. گرچه محدودیت‌های نیز برای استفاده از این ماده وجود دارد، از جمله زینترپذیری ضعیف و چقرمگی شکست پایین آن. از اینرو تقویت کننده‌هایی به منظور بهبود زینترپذیری و خواص مکانیکی به زمینه SiC افزوده می‌شود که در این بین افزودنی TiO_2 به دلیل تبدیل شدن به صورت درجا به TiC و TiB_2 منجر به بهبود زینترپذیری و خواص مکانیکی از جمله چقرمگی شکست، سختی، استحکام خمشی می‌شود. روش‌های زینتر و میزان و نوع تقویت کننده در این کامپوزیت از پارامترهای موثر در تولید و خواص نهایی محصول می‌باشد که می‌تواند خواص متفاوتی را برای قطعه نهایی حاصل کند، در این مقاله تلاش شده است که تاثیر تقویت کننده‌های TiC و TiB_2 بر کامپوزیت‌های زمینه SiC مورد بررسی قرار گیرد.

لمات کلیدی: کاربرد سیلیسیم^۱، زینتر بدون فشار^۲، خواص مکانیکی، $SiC-TiC$ ، $SiC-TiB_2$.

۱- مقدمه

نیاز به استفاده از مواد پیشرفته همواره وجود داشته و در حال حاضر با توجه به پیشرفت سریع تکنولوژی تقاضا برای این گروه از مواد در حال افزایش است. دلیل اصلی توجه به سرامیک‌های سازه‌ای (مهندسی) در سال‌های اخیر به ویژه بدنه‌های زینتر شده SiC به دلیل دارا بودن خواصی نظیر مدول الاستیک و سختی بالا، مقاومت در برابر خوردگی و سایش بالا، هدایت حرارتی و نیز چگالی و ضریب انبساط حرارتی کم است [۱، ۲]. کاربردهای وسیع SiC شامل اجزای موتور دیزل، توربین‌های گاز، مبدل‌های حرارتی صنعتی، سیستم‌های مبدل انرژی دما بالا، فیلترهای گاز داغ، کاربردهای ضد سایشی در اتمسفرهای مختلف، ایمپلنت‌های پزشکی و آینه‌های نوری می‌باشد [۳].

از طرفی چقرمگی شکست پایین SiC ($3-4 \text{ MPa.m}^{1/2}$) موجب شده است که این ماده در برابر نقایص حساس باشد و همین موضوع کارایی و عملکرد SiC را در برخی از موارد محدود کرده است [۴]. بنابراین، تاکنون تحقیقات زیادی بر روی بهبود چقرمگی شکست بدنه‌های SiC انجام شده است [۵]. نتایج بررسی‌ها نشان می‌دهد که افزودن اکسیدها و کاربیدها به عنوان فاز ثانویه یا تقویت کننده، باعث بهبود چقرمگی شکست سرامیک‌های SiC می‌شود. همچنین به منظور بهبود خواص مکانیکی و فیزیکی سرامیک‌های SiC ، تقویت کننده‌هایی مانند TiB_2 ، TiC و B_4C به کار برده می‌شود [۶، ۷]. علاوه بر این به دلیل وجود پیوند کوالانسی و ضریب نفوذ در خود پایین سرامیک SiC ، برای زینتر این مواد و رسیدن به چگالی بالا، استفاده از کمک زینتر ضرری

¹ SiC
² Pressureless Sinter

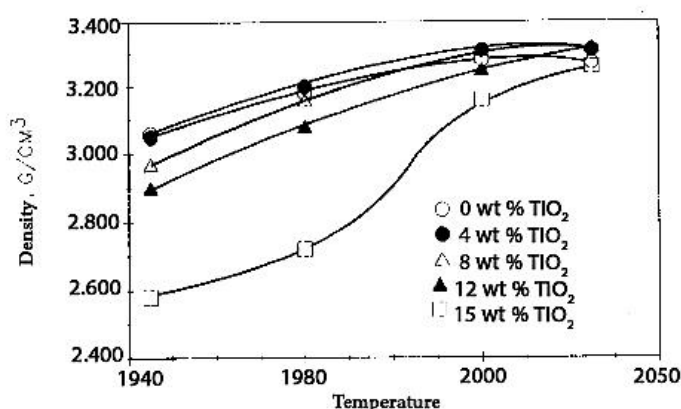
می‌باشد [۸]. تاکنون تلاش‌های زیادی برای یافتن افزودنی مناسب برای زینتر در فاز مایع^۱ و جامد بدنه‌های SiC صورت گرفته است [۹، ۱۰].

پروچازاکا^۲ و همکارانش [۱۱]، موفق به تولید بدنه‌های SiC با چگالی بالا ۹۶/۴ از طریق زینتر در فاز جامد با افزودن B و C شده‌اند. اما محدودیت اصلی این فرایند نیاز به دمای بالا ۲۱۰۰ درجه سانتی می‌باشد. پژوهش دیگر نشان می‌دهد که افزودنی‌هایی همچون B و C منجر به بهبود چگالی، ترویج استحاله β به α و افزایش مقدار α -SiC صفحه‌ای شکل در زمینه β -SiC می‌شود [۱۲].

یکی از محدودیت‌های استفاده از فاز ثانویه (تقویت کننده) در زمینه قطعات سرامیکی، توزیع یکنواخت آنها در زمینه می‌باشد. بنابراین وارد کردن تقویت کننده به صورت درجا^۳ در داخل زمینه SiC منجر به توزیع همگن و بهبود خواص نهایی می‌شود [۱۳]. تحقیق و پژوهش‌های صورت گرفته در زمینه بهبود زینتر پذیری و خواص مکانیکی سرامیک‌های SiC نشان می‌دهد که سنتز به صورت درجای TiB_2 و TiC در زمینه SiC می‌تواند از رشد دانه‌های SiC جلوگیری کرده و منجر به بهبود چقرمگی شکست بدنه‌های SiC و همچنین موجب کاهش دمای زینتر و بهبود خواص مکانیکی و اصلاح ریزساختاری نهایی کامپوزیت شود [۱۴، ۱۳]. در این مقاله تلاش شده است تا تاثیر افزودنی TiO_2 بر زینتر پذیری و بهبود خواص مکانیکی سرامیک‌های SiC مورد بررسی قرار گیرد.

۲- زینتر بدون فشار کامپوزیت‌های زمینه SiC تقویت شده با TiO_2

ولاجیک^۴ و همکارانش [۱۵] تاثیر افزودنی‌های اکسیدی Al_2O_3 و TiO_2 و لیانگ^۵ و همکارانش [۱۶] تاثیر افزودنی‌های Al_2O_3 و Y_2O_3 را بر زینتر بدون فشار SiC بررسی کردند. بوکواک^۶ و همکارانش [۱۷، ۱۸، ۱۹] علاوه بر افزودن Al_2O_3 و Y_2O_3 به منظور ایجاد فاز مایع در زمینه SiC از پودرهای TiO_2 ، B_4C و C برای سنتز درجای TiB_2 استفاده نموده‌اند. تانی^۷ و همکارانش [۲۰ و ۲۱] از افزودن TiO_2 ، B_4C و کربن برای سنتز درجای TiB_2 و وانگ^۸ و همکارانش [۲۲] و بلانس^۹ و همکارانش [۲۳] از افزودن TiO_2 ، B_4C و رزین فنولیک برای سنتز درجای TiB_2 استفاده نموده‌اند. آهموی^{۱۰} و همکارش [۲۴] علاوه بر پودرهای Al_2O_3 و Y_2O_3 برای ایجاد فاز مایع از افزودن TiO_2 و C برای رسیدن به فاز TiC استفاده نموده‌اند. در ادامه تلاش شده است تا گزارش‌های این محققین مورد بررسی قرار گیرد.

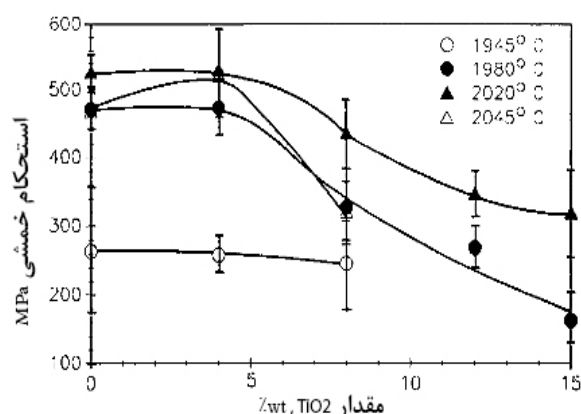


شکل ۱- تغییرات چگالی با دمای زینتر برای مقادیر مختلف TiO_2 [۱۵]

- ¹ Liquid Phase
- ² Prochzaka
- ³ in - Situ
- ⁴ Velajic
- ⁵ Liang
- ⁶ Bucevac
- ⁷ Tani
- ⁸ Wang
- ⁹ Blance
- ¹⁰ Ahmoye

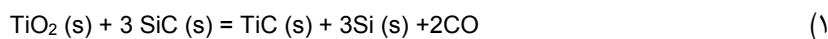
همانطور که بیان شد ولاجیک و همکارانش (۱۹۹۲)، تاثیر افزودنی‌های اکسیدی Al_2O_3 و TiO_2 و ایجاد فاز مایع را بر تراکم و خواص مکانیکی بدنه‌های SiC مورد ارزیابی قرار داده‌اند [۱۵]. در این پژوهش، از پودر α -SiC با میانگین اندازه ذرات ۰/۵ میکرون به عنوان زمینه و پودرهای Al_2O_3 با اندازه ذرات کمتر از میکرون و TiO_2 به عنوان افزودنی استفاده شده است. مقدار کل افزودنی‌ها (Al_2O_3 - TiO_2) در ۱۵ درصد وزنی ثابت نگه داشته شد و مقدار TiO_2 در این ترکیب پودری، بین صفر تا ۱۵ درصد وزنی متغیر بود. سپس نمونه‌های بدست آمده در دماهایی بین $1940^\circ C$ تا $2050^\circ C$ به روش بدون فشار زینتر شده‌اند. طبق نتایج بدست آمده، بیش‌ترین میزان چگالی (بیش از ۹۵٪ چگالی تئوری) مربوط به کامپوزیت با ۴٪ وزنی TiO_2 و ۱۱٪ وزنی Al_2O_3 بود (شکل ۱). واکنش‌های رخ داده بین مواد افزودنی و SiC در دمای زینتر، مانع از رشد دانه و همچنین انتقال جرم شده و ضریب نفوذ را افزایش داد.

بیش‌ترین میزان چقرمگی (بیش از $7 \text{ MPa.m}^{1/2}$) برای نمونه‌ی کامپوزیتی با ۸٪ جرمی TiO_2 و ۷٪ جرمی Al_2O_3 گزارش شد. و همچنین، بالاترین میزان استحکام خمشی برای کامپوزیت با ۴٪ وزنی TiO_2 و ۱۱٪ وزنی Al_2O_3 بیشتر از 530 MPa گزارش شد (شکل ۲).

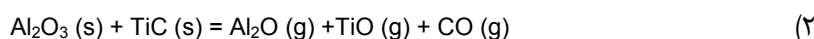


شکل ۲- تغییرات استحکام خمشی با افزودن مقادیر مختلف TiO_2 برای نمونه‌های زینتر شده در دماهای مختلف [۱۵].

لیانگ و همکارانش (۲۰۱۴)، چقرمه‌کردن به صورت درجای بدنه‌های α -SiC زینتر شده در فاز مایع را با استفاده از TiO_2 مورد بررسی قرار داده‌اند [۱۶]. در این پژوهش، از پودرهای α -SiC، Al_2O_3 ، Y_2O_3 و TiO_2 استفاده شده است. در ابتدا مخلوطی از ۸۸ درصد وزنی SiC، ۳/۰۶ درصد وزنی Al_2O_3 ، ۳/۹۴ درصد وزنی Y_2O_3 و ۵ درصد وزنی TiO_2 (Tic) آماده شد. سپس نمونه‌های بدست آمده در دمای $1000^\circ C$ با نرخ حرارت‌دهی پایین و به مدت زمان ۱ ساعت به منظور حذف چسب^۱ پیرولیز شدند. در ادامه نمونه‌ها تا دمای $1920^\circ C$ و به مدت زمان ۱ ساعت در اتمسفر آرگون زینتر شدند. در این تحقیق فاز Tic به صورت درجا از طریق واکنش (۱) در زمینه SiC سنتز شد.



واکنش درجا موجب بهبود چقرمگی شکست سرامیک‌های SiC زینتر شده در فاز می‌شود. در این پژوهش تاثیر ذرات Tic تشکیل شده به صورت درجا در زمینه SiC (کامپوزیت SiC - TiO_2) در مقایسه با بدنه‌های SiC تقویت شده با ذرات Tic (کامپوزیت SiC-TiC) مورد بررسی قرار گرفته است. طبق نتایج منتشر شده در کامپوزیت‌های SiC-TiC حضور ذرات Tic به دلیل واکنش احتمالی با Al_2O_3 (واکنش ۲) باعث تبخیر قسمتی از مواد اولیه و در نتیجه کاهش چگالی می‌شود.



در حالی که در نمونه‌های SiC - TiO_2 به دلیل تاثیر کامل فاز مایع چگالی می‌تواند به بیش از ۹۹ درصد چگالی تئوری برسد. طبق نتایج بدست آمده، کامپوزیت SiC - TiO_2 چگالی، استحکام شکست و سختی ویکرز بیشتری نسبت به کامپوزیت SiC-TiC دارد (جدول ۱).

¹ Binder

جدول ۱- خواص مکانیکی بدست آمده از کامپوزیت‌های SiC - TiO₂ و SiC - TiC [۱۶]

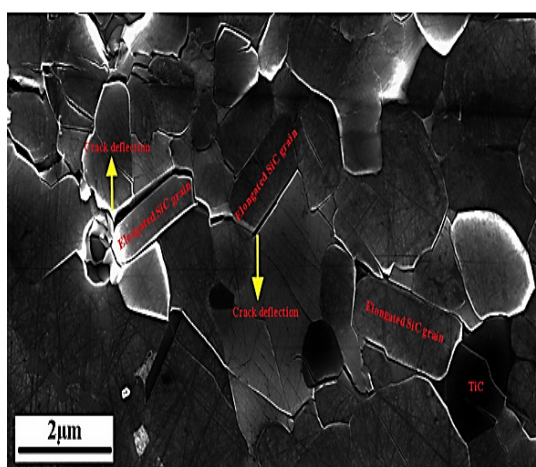
ماده	چگالی نسبی (%)	استحکام خمشی (MPa)	سختی ویکرز (GPa)	چقرمگی شکست MPa.m ^{1/2}
SiC-TiC	۹۸,۳	۴۵۰	۲۵,۱	۴,۳
SiC-TiO ₂	۹۹,۲	۵۱۶	۲۷,۴	۴,۶

TiC تشکیل شده به صورت درجا، به دو شکل باعث افزایش چقرمگی شکست سرامیک‌های SiC می‌شود:

(۱) تغییر دانه‌های هم‌محور^۱ به دانه‌های کشیده^۲ در طی فرآیند (شکل ۳).

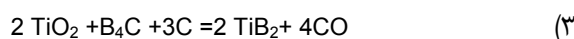
(۲) میدان تنش حرارتی پسماند^۳ ناشی از عدم انطباق انبساط حرارتی^۴ بین SiC و TiC، پل زنی ترک^۵ و انحراف ترک^۶ را توسعه داده که این مکانیزم‌ها منجر به بهبود چقرمگی شکست بدنه‌های SiC می‌شود.

بوکواک و همکارانش (۲۰۱۰)، چقرمگی شکست کامپوزیت‌های زمینه SiC تقویت شده با ذرات TiB₂ تشکیل شده به صورت درجا را مورد ارزیابی قرار داده‌اند [۱۷].



شکل ۳- مسیر ترک در امتداد دانه‌های کشیده شده‌ی SiC [۱۶].

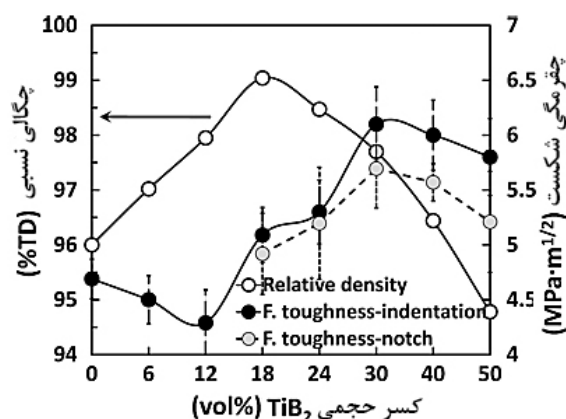
در این پژوهش، از پودر β -SiC با میانگین اندازه ذره ۰/۷ میکرون به عنوان پودر اصلی و Al_2O_3 و Y_2O_3 به منظور ایجاد فاز مایع در زمینه SiC و همچنین از TiO_2 ، B_4C و C با میانگین اندازه ذره کمتر از ۱ میکرون استفاده شده است. میزان TiO_2 ، B_4C و C برای رسیدن به ۶ تا ۵۰ درصد حجمی TiB_2 به صورت درجا بر اساس واکنش (۳) در زمینه SiC انتخاب شده است و میزان Al_2O_3 و Y_2O_3 نیز به ترتیب ۴/۳ و ۵/۷ درصد وزنی انتخاب شده است.



سپس نمونه‌های بدست آمده در محدوده دمایی ۱۸۲۰ °C تا ۱۹۷۰ °C به مدت ۱ ساعت به روش زینتر بدون فشار پخت شدند. در ادامه تأثیر کسر حجمی TiB_2 و دمای زینتر بر چگالی و چقرمگی شکست نمونه‌ها مورد ارزیابی قرار گرفت. طبق نتایج بدست آمده، چقرمگی شکست به شدت تحت تأثیر کسر حجمی TiB_2 بوده و حضور ذرات TiB_2 مانع از رشد دانه SiC شده و باعث تسهیل عملیاتی شدن مکانیزم‌های چقرمگی می‌شود، که این امر به نوبه خود افزایش چقرمگی شکست کامپوزیت را به همراه خواهد داشت. بالاترین مقدار چقرمگی شکست در نمونه‌های با ۳۰٪ حجمی TiB_2 زینتر شده در دمای ۱۹۴۰ °C برابر با ۵/YMPa.m^{1/2} گزارش شد. همانطور که در شکل ۴ گزارش شده است، با افزایش کسر حجمی TiB_2 چگالی نمونه‌ها افزایش یافته

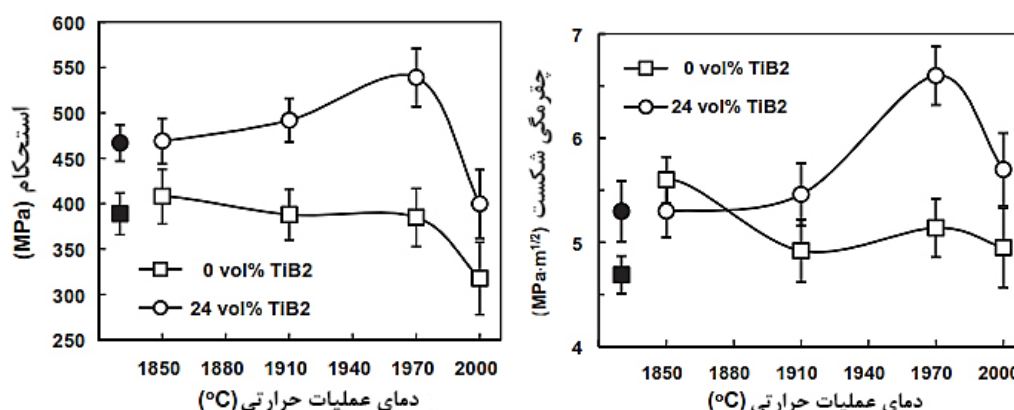
¹ Equiaxed² Elongated³ Residual Thermal Stress Field⁴ Thermal Expansion Mismatch⁵ Crack Bridging⁶ Crack Deflection

است و حداکثر چگالی در نمونه حاوی ۱۸ درصد حجمی TiB_2 حاصل شده است. دلیل اصلی کاهش چگالی نمونه‌ها بعد از ۱۸ درصد حجمی TiB_2 ، ایجاد تخلخل بعد از تشکیل درجای TiB_2 می‌باشد.



شکل ۴- چقرمگی شکست و چگالی نمونه‌ها در دمای $1940^{\circ}C$ به عنوان تابعی از کسر حجمی TiB_2 [۱۷].

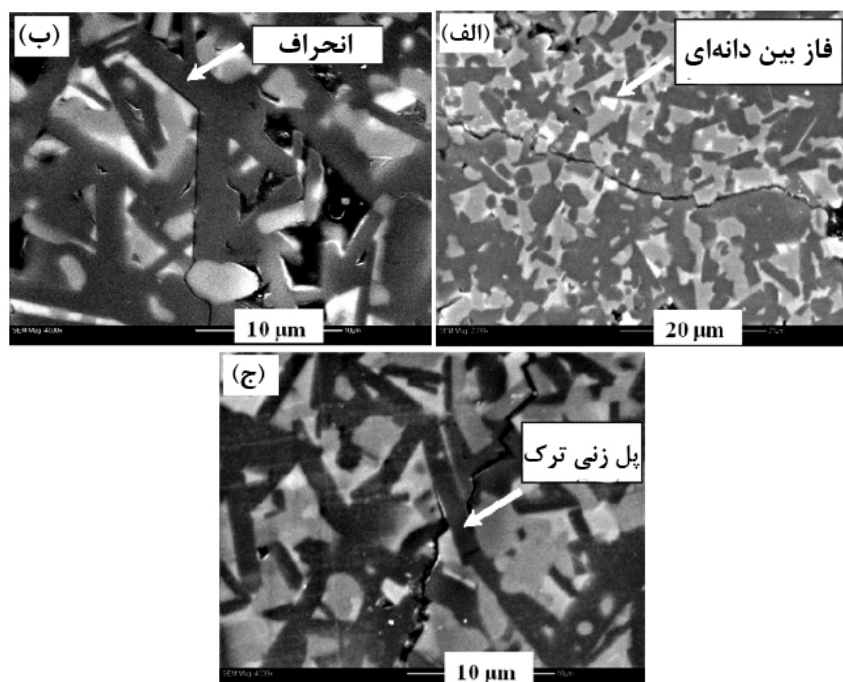
با این وجود علی‌رغم ایجاد تخلخل اضافی، برای نمونه‌های با ۳۰ درصد حجمی TiB_2 چگالی ۹۷ درصد گزارش شده است و همچنین مشخص شد که ذرات TiB_2 تشکیل شده به صورت درجا با اندازه ذره بسیار ریز موجب بهبود زینتر پذیری می‌شود. در پژوهش دیگری توسط این گروه (۲۰۱۱)، تاثیر عملیات حرارتی آنیل بر روی ریزساختار و خواص مکانیکی کامپوزیت‌های $SiC-TiB_2$ مورد بررسی قرار گرفت [۱۸]. در این پژوهش نیز از همان مواد مورد استفاده در پژوهش قبلی استفاده شد و مقادیر Al_2O_3 نیز به ترتیب ۴/۳ و ۵/۷ درصد وزنی در نظر گرفته شد. سپس نمونه‌ها در دمای $1940^{\circ}C$ به مدت ۱ ساعت به روش بدون فشار زینتر شدند و در ادامه در محدوده دمایی $2000^{\circ}C-1850^{\circ}C$ به مدت ۱ ساعت آنیل شدند. در این پژوهش، تاثیر عملیات حرارتی آنیل بر ریزساختار و خواص مکانیکی کامپوزیت $SiC-TiB_2$ تشریح شد. طبق نتایج بدست آمده، عملیات حرارتی در دمای $1970^{\circ}C$ باعث بهبود استحکام و چقرمگی شکست نمونه‌های زینتر شده با حفظ چگالی می‌شود (شکل ۵).



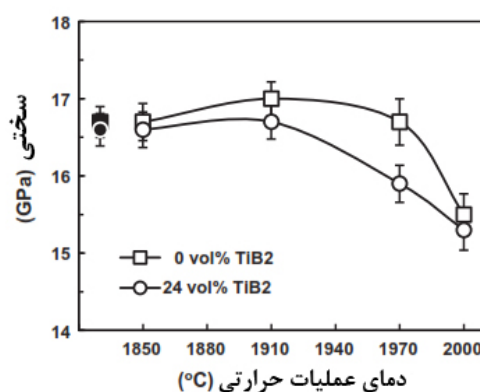
شکل ۵- تاثیر عملیات حرارتی آنیل بر چقرمگی شکست و استحکام نمونه‌های زینتر شده در دمای $1940^{\circ}C$ حاوی صفر و ۲۴ درصد حجمی TiB_2 [۱۸].

همچنین، کشیده‌شدن دانه‌های $\alpha-SiC$ در حین عملیات حرارتی آنیل منجر به بهبود چقرمگی شکست نمونه‌ها شده است. حضور فاز مایع عامل کشیده‌شدن دانه‌های SiC می‌باشد، که در نهایت باعث فعال شدن مکانیزم‌های پل زنی و انحراف ترک شده است (شکل ۶). نتایج این پژوهش نشان داد که حداکثر استحکام $540 MPa$ و بهبود قابل توجهی در چقرمگی شکست نمونه‌ها حاصل شده است. در عین حال هیچ تغییر قابل ملاحظه‌ای در سختی کامپوزیت‌ها پس از عملیات حرارتی تا دمای $1970^{\circ}C$ مشاهده نشد (شکل ۷). درضمن، عملیات حرارتی در دمای بیشتر از $1970^{\circ}C$ کاهش خواص مکانیکی را به همراه داشته است.

در پژوهش دیگری (۲۰۱۱)، که توسط همین محققین صورت گرفته است، تاثیر اندازه دانه SiC بر استحکام شکست نمونه‌های SiC مورد بررسی قرار گرفت [۱۹]. در این پژوهش نیز از افزودنی‌های TiO_2 ، B_4C و C به منظور تولید TiB_2 به صورت درجا و از افزودنی‌های Al_2O_3 و Y_2O_3 برای ایجاد فاز مایع استفاده شده است. عملیات حرارتی نمونه‌ها در دمای 1940°C به مدت ۱ ساعت به روش زینتر بدون فشار انجام شده است. طبق نتایج گزارش شده از این پژوهش مشخص شد که حضور ذرات بسیار ریز TiB_2 که به صورت درجا تولید شده‌اند، دو تاثیر مهم به همراه دارد. اول اینکه چگالی کامپوزیت به دلیل سطح ویژه بالای ذرات TiB_2 تشکیل شده به صورت درجا و جلوگیری از واکنش بین SiC و Al_2O_3 افزایش پیدا می‌کند.



شکل ۶- تصاویر SEM از سطح نمونه‌ها، (الف) نمونه‌های زینتر شده (ب) و (ج) نمونه‌های آنیل شده در دمای 1970°C (فاز سیاه نشان دهنده SiC ، فاز خاکستری نشان دهنده TiB_2 و فاز روشن نشان دهنده فاز بین دانه‌ای می‌باشد) [۱۸].



شکل ۷- تاثیر دمای آنیل بر سختی نمونه‌های زینتر شده در دمای 1940°C [۱۸].

دوم اینکه، از رشد دانه‌های SiC می‌شود. بیشترین استحکام معادل 485 MPa برای نمونه حاوی ۱۲ درصد حجمی TiB_2 حاصل شده است. استحکام نمونه‌هایی که بیش از ۱۲ درصد حجمی TiB_2 داشتند مجدد کاهش یافت که دلیل اصلی آن به افزایش تخلخل‌ها نسبت داده شده است.

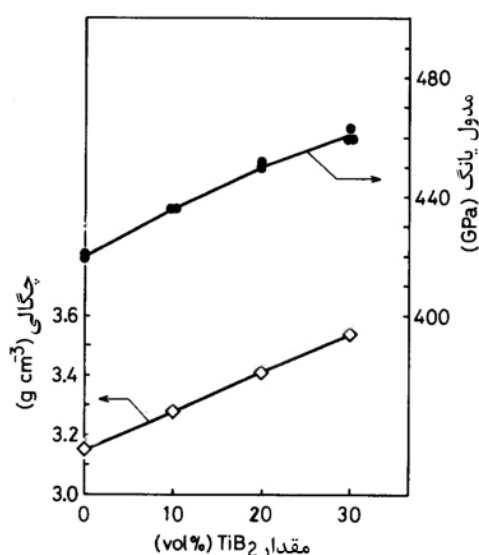
ثانی و همکارانش (۱۹۹۱)، نیز کامپوزیت‌های SiC-TiB_2 را از طریق مواد $\text{SiC-TiO-B}_4\text{C-C}$ به روش زینتر بدون فشار تولید کردند [۲۰]. مواد و ترکیبات مورد استفاده در این پژوهش در جدول ۲ ارائه شده است. بعد از آماده سازی مخلوط‌ها، نمونه‌ها در

دمای 2150°C به مدت ۴ ساعت در اتمسفر آرگون زینتر شده‌اند. هدف از این پژوهش، بررسی تأثیرات ترکیب شیمیایی پودرهای اولیه بر چگالی و خواص مکانیکی کامپوزیت می‌باشد.

جدول ۲- ترکیب‌های استفاده شده از پودرهای آغازین [۲۰]

ترکیب	SiC	TiO ₂	B ₄ C	C
۰	۱۰۰	۰	۰/۵	۱/۹
۱	۱۰۰	۱۸	۷/۷	۵/۶
۲	۱۰۰	۴۰/۵	۱۵/۵	۱۰/۶
۳	۱۰۰	۶۹/۴	۲۵/۴	۱۷/۱

در شکل ۸ مدول یانگ^۱ و چگالی نمونه‌های زینتر شده بوسیله فرایند بدون فشار ارائه شده است. همانطور که مشاهده می‌شود، چگالی نمونه‌ها به ۹۹ درصد چگالی تئوری رسیده است و مدول یانگ نمونه‌های زینتر شده نیز به صورت خطی با افزایش مقدار TiB₂ افزایش پیدا کرده است.



شکل ۸- چگالی و مدول یانگ کامپوزیت‌های SiC-TiB₂ زینتر شده بوسیله فرایند بدون فشار به عنوان تابعی از مقادیر TiB₂ [۲۰].

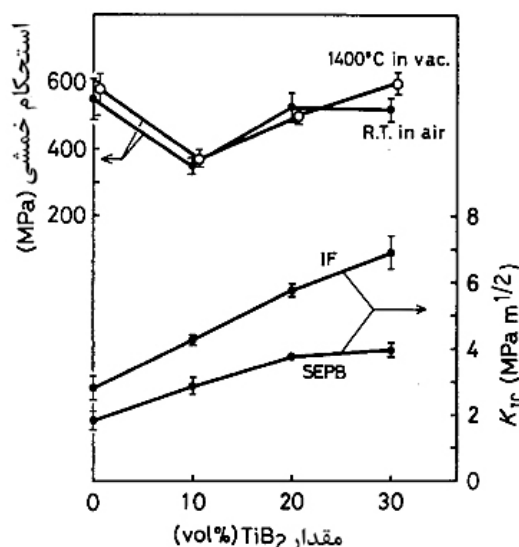
استحکام خمشی چهار نقطه‌ای و چقرمگی شکست نمونه‌های زینتر شده نیز در شکل ۹ آورده شده است. استحکام کامپوزیت‌های حاوی مقادیر بیشتر از ۲۰ درصد حجمی TiB₂ در دمای 20°C معادل ۵۰۰ MPa و در دمای 1400°C معادل ۶۰۰ MPa گزارش شده است. چقرمگی شکست نمونه‌ها نیز با افزایش مقادیر TiB₂ افزایش پیدا کرده است.

در پژوهش دیگر تانی (۱۹۹۹)، خواص مکانیکی و ریزساختار کامپوزیت‌های زمینه SiC تقویت شده با TiB₂ سنتز شده به صورت درجا مورد بررسی قرار گرفت [۲۱]. در این پژوهش تأثیر مواد اولیه و شرایط زینتر بر ریزساختار و چقرمگی شکست کامپوزیت‌های زمینه SiC حاوی ۲۰ درصد حجمی TiB₂ زینتر شده به وسیله فرایند بدون فشار و همچنین اعمال فرایند HIP بعد از فرایند بدون فشار مورد ارزیابی قرار گرفت. مواد اولیه پژوهش شامل: پودرهای α -SiC با اندازه ذره ۰/۴۸ میکرون، β -SiC با اندازه ذره ۰/۴ میکرون به عنوان پودرهای اصلی و B₄C با اندازه ذره ۱/۵ میکرون، TiO₂ با اندازه ذره ۰/۴ میکرون و کربن به عنوان مواد افزودنی زینتر می‌باشد. مقادیر افزودنی هم بر اساس رسیدن به کامپوزیت زمینه SiC حاوی ۲۰ درصد حجمی TiB₂ طراحی شده‌اند. کربن و B₄C اضافی (۱/۵ درصد وزنی) نیز به منظور واکنش کربوترمال برای سنتز به صورت درجای TiB₂ استفاده شد. و بعد از مخلوط کردن پودرها با یکدیگر، نمونه‌های بدست آمده در دمای 2100°C ، 2200°C به مدت زمان ۱ ساعت در

¹ Yang Modulus

اتمسفر آرگون بوسیله فرایند بدون فشار زینتر شده‌اند و عملیات HIP نیز بعد از فرایند زینتر بدون فشار در دمای 1900°C به مدت ۱ ساعت در اتمسفر آرگون و با اعمال فشار ۲۰۰ مگاپاسکال انجام شد.

طبق نتایج بدست آمده از آنالیزهای XRD مشخص شده که فاز TiB_2 در تمام نمونه‌های زینتر شده در دمای 2100°C تشکیل شده است. در جدول ۳ چگالی و استحکام خمشی چهار نقطه‌ای نمونه‌های SiC حاوی ۲۰ درصد حجمی TiB_2 زینتر شده به روش بدون فشار و HIP شده با مواد اولیه مختلف ارائه شده است. همانطور که مشاهده می‌شود در ترکیباتی که از کربن به عنوان منبع کربنی استفاده شده است حداکثر استحکام خمشی هم در دمای اتاق و هم در دما 1400°C تقریباً ۷۰۰ MPa بدست آمده است در حالی که در نمونه‌هایی که از رزین فنولیک به عنوان منبع کربن استفاده شده است استحکام خمشی نمونه‌ها تا ۸۲۰ MPa افزایش یافته است.



شکل ۹- استحکام خمشی چهار نقطه‌ای و چقرمگی شکست کامپوزیت‌های SiC-TiB_2 زینتر شده بوسیله فرایند بدون فشار به عنوان تابعی از مقادیر TiB_2 [۲۰].

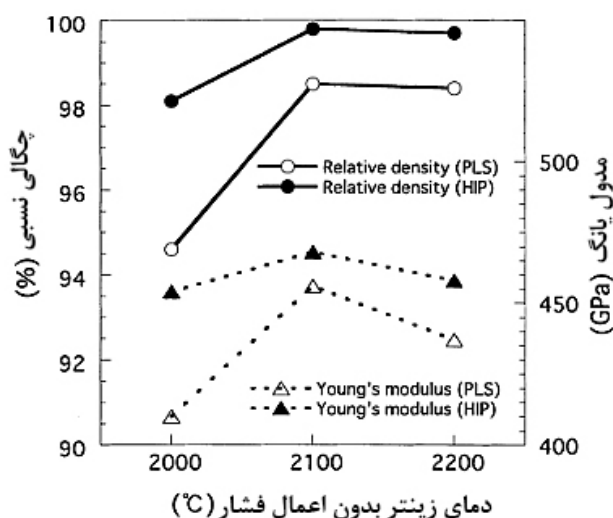
جدول ۳- چگالی نسبی و میانگین استحکام خمشی نمونه‌های زینتر شده در دمای 2100°C و HIP شده [۲۱]

ماده	نوع SiC	منبع کربن مورد استفاده	چگالی نسبی بعد از HIP (%)	استحکام خمشی در دمای اتاق (MPa)	استحکام خمشی در دمای 1400°C (MPa)
SiC	α	کربن سیاه	۹۹,۲	۶۲۵	۵۵۰
SiC-TiB_2	α	کربن سیاه	۹۹,۲	۶۹۰	۷۲۶
SiC-TiB_2	α	سوسپانسیون محلول کربن	۹۹,۶	۷۳۰	۷۲۳
SiC-TiB_2	α	رزین فنولیک	۹۹,۸	۸۲۶	۷۸۵
SiC-TiB_2	β	کربن سیاه	۹۸,۷	۷۰۰	۷۱۴

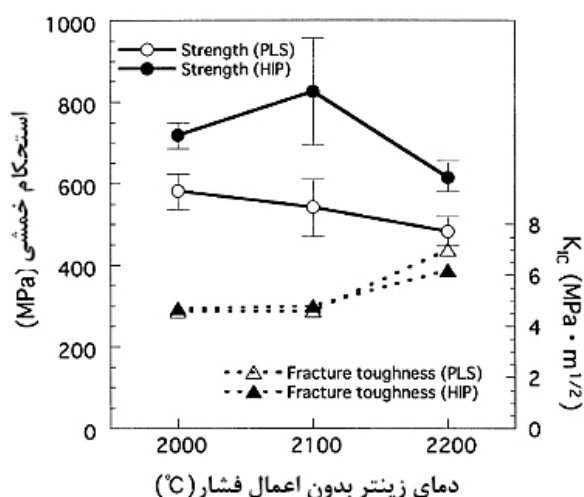
در شکل‌های ۱۰ و ۱۱ چگالی نسبی، مدول یانگ، استحکام خمشی^۱ و چقرمگی شکست نمونه‌های زینتر شده و HIP شده به عنوان تابعی از دمای زینترینگ ارائه شده است. همانطور که مشاهده می‌شود با افزایش دمای زینتر تا 2200°C و انجام فرایند HIP، چگالی و مدول یانگ نمونه‌ها افزایش یافته است.

این در حالی می‌باشد که دمای بهینه زینتر بوسیله فرایند بدون فشار، دمای 2100°C می‌باشد (شکل ۱۰). در شکل ۱۱ نیز استحکام خمشی چهار نقطه‌ای و چقرمگی شکست کامپوزیت SiC-TiB_2 زینتر شده به وسیله فرایند بدون فشار به علاوه اعمال فرایند HIP به عنوان تابعی از شرایط زینتر ارائه شده است.

¹ Flexural Strength

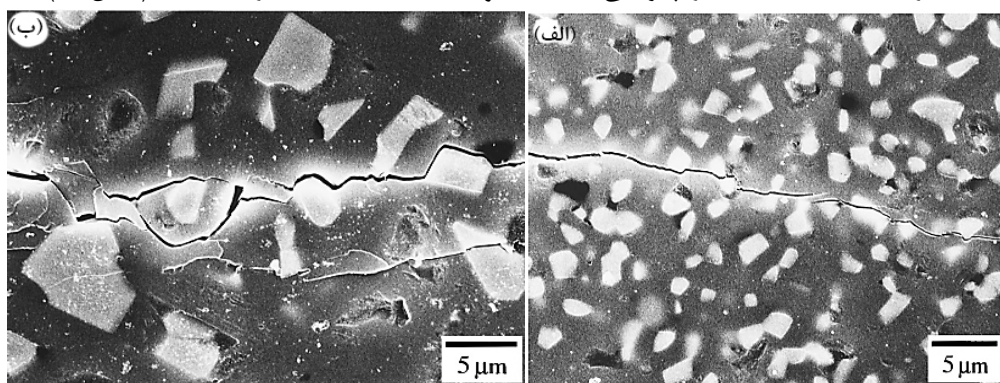


شکل ۱۰- چگالی و مدول یانگ نمونه‌های زینتر شده به وسیله فرایند بدون فشار و HIP شده به عنوان تابعی از دمای زینتر [۲۱].



شکل ۱۱- چقرمگی شکست و استحکام خمشی نمونه‌های زینتر شده به وسیله فرایند بدون فشار و HIP شده به عنوان تابعی از دمای زینتریگ [۲۱].

همانطور که مشاهده می‌شود استحکام خمشی نمونه‌ها با افزایش دمای زینتر کاهش می‌یابد. در حالی که بیشترین استحکام خمشی در نمونه‌های زینتر شده در دمای ۲۱۰۰°C که تحت عملیات HIP قرار گرفته اند گزارش شده است. از این رو، با افزایش دمای زینتر به علت رشد دانه‌های SiC، مقدار چقرمگی شکست نمونه‌ها تا ۶/۲ MPa.m^{1/2} رسیده است (شکل ۱۲).

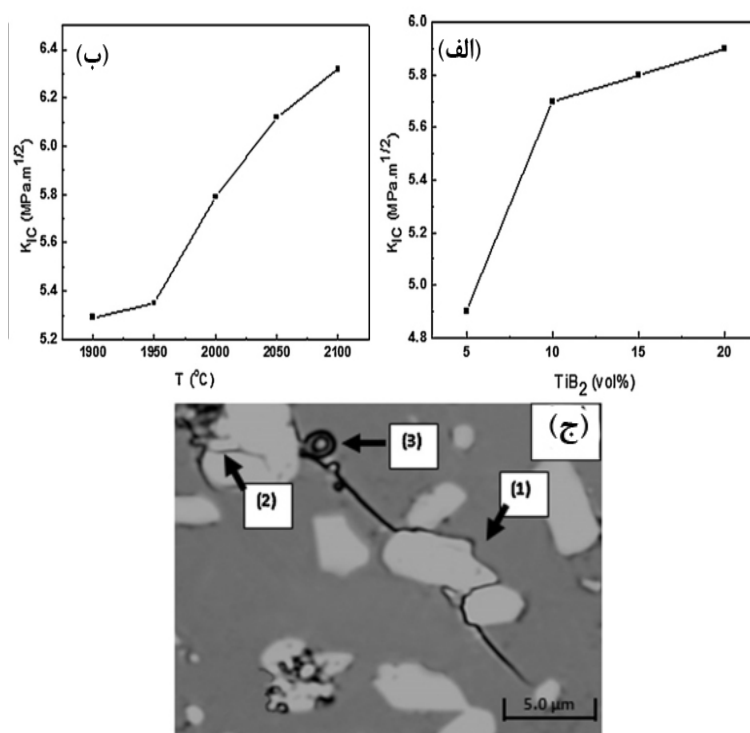


شکل ۱۲- تصاویر SEM از مسیر اشاعه ترک در کامپوزیت‌های زمینه SiC حاوی ۲۰ درصد حجمی TiB₂. (الف) نمونه‌های زینتر شده در دمای ۲۱۰۰°C به وسیله بدون فشار و HIP، (ب) نمونه‌های زینتر شده در دمای ۲۲۰۰°C به وسیله بدون فشار و HIP [۲۱].

وانگ و همکارانش (۲۰۱۲)، شرایط فرآیند و چقرمگی شکست کامپوزیت‌های زمینه SiC تقویت شده با ذرات TiB₂ سنتز شده به صورت درجا را بوسیله روش زینتر بدون فشار مورد ارزیابی قرار داده‌اند [۲۲].

در این پژوهش از پودرهای α-SiC (۴/۰ میکرون)، TiO₂ (۷۴ میکرون)، نانوذرات TiO₂ (۲۰ نانومتر)، B₄C (۳/۵ میکرون) رزین فنولیک و اتانول مورد استفاده شده است. در ادامه فرایند آماده سازی نمونه‌ها، کامپوزیت زمینه SiC با ۱۵ درصد حجمی TiB₂ حاوی ۸۰ گرم SiC، ۲۳ گرم TiO₂، ۹ گرم B₄C و ۲۹/۲ گرم رزین فنولیک با یکدیگر مخلوط و آسیاب شدند. سپس نمونه‌های بدست آمده تحت فرایند بدون فشار در محدوده دمایی ۱۹۰۰°C تا ۲۱۰۰°C در زمان‌های مختلف زینتر شدند.

شرایط فرآیند از جمله دمای پیش زینتر، مقدار کربن، پودرهای TiO₂ با مقادیر مختلف، مقادیر حجمی TiB₂، زمان و دمای نهایی زینتر به صورت دقیق مورد بررسی قرار گرفت. این محققان دریافتند که این شرایط، تأثیر بسیار مهمی بر کامپوزیت‌های زمینه SiC چقرمه شده با TiB₂ دارد. طبق نتایج بدست آمده، عملیات پیش زینتر در دمای ۱۴۰۰°C موجب تبدیل کامل TiO₂ به TiB₂ می‌شود و مقدار بهینه کربن جدای از مصرف در واکنش، ۰/۴ درصد وزنی است. همچنین مشخص شد که نمونه‌های تولید شده با پودرهای TiO₂ میکرونی در مقایسه با پودرهای نانو TiO₂ دارای چگالی بالایی می‌باشند و اینکه شرایط زینتر بهینه دمای ۲۰۰۰°C به مدت ۰/۵ ساعت می‌باشد. توزیع همگن TiB₂ سنتز شده به صورت درجا به عنوان فاز دوم، افزایش KIC زمینه SiC را به همراه داشته است و بیشترین میزان چقرمگی شکست معادل ۶/۳ MPa.m^{1/2} برای نمونه‌های حاوی ۱۵ درصد حجمی TiB₂ که در دمای ۲۱۰۰°C عملیات حرارتی شده‌اند بدست آمد. این مقدار از بالاترین مقادیری است که تا کنون برای کامپوزیت‌های زمینه SiC تقویت شده با TiB₂ به وسیله روش زینتر بدون فشار با استفاده از TiO₂ به عنوان منبع Ti گزارش شده است. با توجه به شکل ۱۳ (الف) با افزایش کسر حجمی ذرات TiB₂، تعامل بین نوک ترک با ذرات TiB₂ افزایش پیدا کرده و موجب بهبود چقرمگی می‌شود. شکل ۱۳ (ب) به وضوح نشان دهنده‌ی افزایش KIC با افزایش دما از ۱۹۰۰°C تا ۲۱۰۰°C می‌باشد. در شکل ۱۳ (ج) نیز انواع مختلف ترک، از جمله اطراف، متقاطع^۱ و انحراف دوگانه^۲ پیرامون ذرات TiB₂ نشان داده شده است.



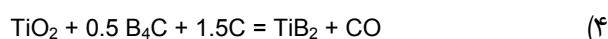
شکل ۱۳- تأثیر کسر حجمی TiB₂ (الف) و دمای زینتر بر چقرمگی شکست کامپوزیت زمینه SiC حاوی ۱۵ درصد حجمی TiB₂ (ب) و (ج) تصاویری از مسیر ترک (۱) انحراف ترک در اطراف ذرات TiB₂ (۲) قطع شدن ذرات TiB₂ بوسیله یک ترک (۳) انحراف دوگانه ترک در اطراف ذرات TiB₂ [۲۲].

¹ Cross Over

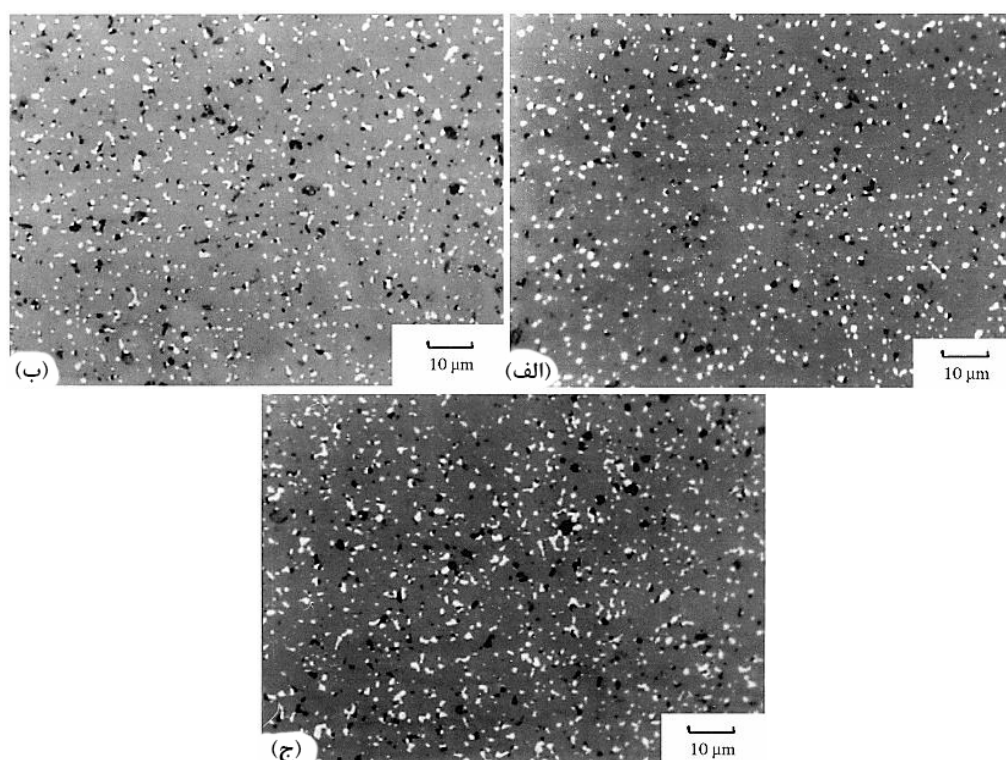
² Double Deflection

بلانس و همکارانش (۱۹۹۹)، خواص مکانیکی و ریزساختار کامپوزیت زمینه SiC تقویت شده با ذرات کمتر از میکرون TiB_2 را مورد بررسی قرار داده‌اند [۲۳]. در این پژوهش از α -SiC با اندازه ذره ۰/۷۵ میکرون به عنوان پودر اصلی، از B_4C با اندازه ذره ۱/۵ میکرون، TiO_2 با اندازه ذره ۳۰۰-۲۰۰ نانومتر و از رزین فنولیک به عنوان منبع کربن به عنوان افزودنی استفاده شده است. نمونه‌های بدست آمده نیز تحت فرایند زینتر بدون فشار در دمای $2190^\circ C$ پخت شده‌اند.

در این تحقیق سنتز TiB_2 به صورت درجا در زمینه SiC در دمای $1400^\circ C$ از طریق واکنش (۴) صورت گرفت:



در شکل ۱۴ توزیع یکنواخت ذرات سفید TiB_2 در زمینه SiC نشان داده شده است. طبق تصاویر ارائه شده، در همه نمونه‌ها توزیع ذرات TiB_2 به صورت همگن می‌باشد، علاوه بر این، همانطور که مشخص است فاصله بین ذرات با افزایش مقدار TiB_2 کاهش می‌یابد. تصویر نشان دهنده این است که عمده ذرات در مقیاس کمتر از میکرون هستند. در جدول ۴ خواص بدست آمده از این پژوهش ارائه شده است.



شکل ۱۴- تصاویر از توزیع ذرات TiB_2 در زمینه SiC، (الف) نمونه SiC حاوی ۵ درصد حجمی TiB_2 (ب) نمونه SiC حاوی ۱۰ درصد حجمی TiB_2 و (ج) نمونه SiC حاوی ۱۵ درصد حجمی TiB_2 (زمینه SiC به رنگ خاکستری و TiB_2 به رنگ سفید مشخص شده است) [۲۳].

جدول ۴- خواص مکانیکی کامپوزیت TiB_2 - SiC [۲۳]

ماده	دمای زینتر	چگالی (%)	سختی (GPa)	چقرمگی ($MPa.m^{1/2}$)
SiC صنعتی	-	۹۷	۲۲	۳,۱
SiC-5vol% TiB_2	$2190^\circ C$ ۱ h	۹۸	۳۰	۳,۵
SiC-10vol% TiB_2	$2190^\circ C$ ۱ h	۹۷	۲۷	۳,۶
SiC-15vol% TiB_2	$2190^\circ C$ ۱ h	۹۵	۲۳	۳,۹

نتایج گزارش شده توسط توسط این گروه، نشان می‌دهد که با افزایش میزان TiB_2 چقرمگی شکست افزایش، سختی کاهش و میانگین اندازه ذره TiB_2 افزایش یافته است. تنش کششی کامپوزیت نیز با بالارفتن میزان TiB_2 از ۵ تا ۱۵ درصد حجمی کاهش یافته است. آهموی و همکارش (۲۰۱۵) کامپوزیت‌های زمینه SiC تقویت شده با ذرات TiO_2 را به منظور تبدیل TiO_2 به TiC مورد بررسی قرار داده‌اند [۲۴]. در این پژوهش از پودر $\alpha-SiC$ با میانگین اندازه ذره $0.75 \mu m$ میکرون به عنوان پودر اصلی و همچنین از پودرهای Al_2O_3 و Y_2O_3 با اندازه ذره کمتر از یک میکرون به عنوان کمک زینتر و از TiO_2 و C به منظور رسیدن به TiC استفاده شد. در این تحقیق ترکیب‌های مختلف با مقادیر متغیر TiO_2 و C برای رسیدن به فاز TiC با توجه به واکنش استوکیومتری (۵) انتخاب شده است.

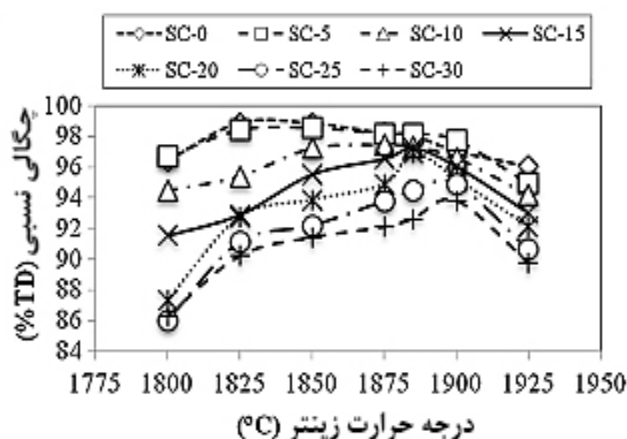


کمک زینتر (Y_2O_3 و Al_2O_3) برای همه ترکیبات معادل ۱۰ درصد وزنی و با نسبت ۵۷:۴۳ ثابت نگه داشته شده است. در جدول ۵ ترکیبات بکار رفته در این تحقیق ارائه شده است. در نهایت نمونه‌های خام در محدوده دمایی $1900^\circ C - 1825^\circ C$ در اتمسفر آرگون به مدت ۱ ساعت تحت فرایند بدون فشار زینتر شده‌اند.

جدول ۵- ترکیبات بکار گرفته شده به منظور سنتز درجا TiC [۲۴]

مواد اولیه	ترکیبات						
	SC30	SC25	SC20	SC15	SC10	SC5	SC0
(wt%) SiC	۳۵.۵۶	۴۱.۶۳	۴۸.۵۷	۵۶.۵۶	۶۵.۸۷	۷۶.۸۵	۹۰
(wt%) TiO_2	۳۷.۵۲	۳۳.۳۳	۲۸.۵۵	۲۳.۰۴	۱۶.۶۲	۹.۰۶	-
(wt%) C	۱۶.۹۳	۱۵.۰۴	۱۲.۸۸	۱۰.۴۰	۷.۵۰	۴.۰۹	-
(wt%) Al_2O_3	۴.۷۰	۴.۷۰	۴.۷۰	۴.۷۰	۴.۷۰	۴.۷۰	۴.۷۰
(wt %) Y_2O_3	۵.۳۰	۵.۳۰	۵.۳۰	۵.۳۰	۵.۳۰	۵.۳۰	۵.۳۰
بایندر (wt%)	۵	۵	۵	۵	۵	۵	۵
مقدار TiC سنتز شده (vol%)	۳۰	۲۵	۲۰	۱۵	۱۰	۵	۰

در این تحقیق عوامل موثر در رسیدن به حداکثر چگالی و بهبود خواص کامپوزیت‌های زمینه SiC مورد بررسی قرار گرفته است و تاثیر دمای زینتر و کسر حجمی TiC بر خواص بدنه‌های SiC شرح داده شده است. همانطور که انتظار می‌رفت نمونه‌های زینتر شده با افزایش دما افزایش مداومی در چگالی نسبی نشان داده‌اند (شکل ۱۵).



شکل ۱۵- تغییر چگالی نسبی با دمای زینتر برای مقادیر مختلف TiC سنتز شده به صورت درجا [۲۴].

همانطور که در شکل ۱۵ مشاهده می‌شود، نمونه SiC بدون افزودنی (SC-0) و نمونه‌های حاوی ۵ درصد حجمی TiC به حداکثر چگالی در محدوده دمای 1825°C و 1850°C رسیده‌اند. در این محدوده از دمای زینتر، نمونه‌های حاوی کمتر از ۵ درصد حجمی TiC به چگالی بالایی رسیده‌اند. برای سایر نمونه‌ها نیز با افزایش مقادیر TiO_2 ، حداکثر چگالی کاهش یافته است. این محققین، اندازه و مورفولوژی دانه SiC را به صورت تابعی از کسر حجمی TiC مورد آنالیز قرار دادند و گزارش کرده‌اند که حضور ذرات TiC در زمینه SiC مانع از رشد دانه‌های SiC می‌شود و مکانیزم‌های انتقال جرم اضافی را فعال می‌کند. این محققان، نشان دادند که دانه‌های SiC تقریباً هم‌محور هستند و ذرات ریز TiC باعث جلوگیری از ازدیاد طول بیش از حد دانه‌ها می‌شود.

۳- نتیجه‌گیری

با توجه به پژوهش‌های صورت گرفته در جهت بهبود زینترپذیری و خواص کامپوزیت‌های زمینه SiC، عوامل متعددی مانند مواد اولیه (خام)، روش و دمای زینتر، استفاده و یا عدم استفاده از کمک زینترها، ساینز تقویت کننده، میزان و روش سنتز آنها در ساختار موثر می‌باشد.

سرامیک‌های SiC، با خواص عالی، یک ماده مناسب برای بعضی از کاربردهای دمای بالا و ابزارهای برش می‌باشند. تقویت کننده‌های متعددی در جهت بهبود خواص مکانیکی سرامیک SiC استفاده می‌شود، با توجه به بررسی‌های صورت گرفته مشخص شده است که TiO_2 یکی از افزودنی‌های موثر در جهت افزایش خواص SiC می‌باشد. حضور این ماده در کنار SiC از چند طریق مورد بررسی قرار گرفته است که شامل افزودن TiO_2 به همراه Al_2O_3 و Y_2O_3 به منظور ایجاد فاز مایع، افزودن TiO_2 و C به منظور رسیدن به TiC و اضافه نمودن TiO_2 ، B_4C و C برای سنتز درجای TiB_2 بوده است.

یکی از مهمترین چالش‌ها در اضافه کردن فاز ثانویه به زمینه سرامیکی، توزیع یکنواخت آنها در فاز زمینه می‌باشد که مطابق بررسی انجام شده مشخص شد ایجاد تقویت کننده به صورت درجا در زمینه SiC منجر به توزیع همگن و بهبود خواص نهایی نمونه می‌شود.

همچنین مشخص شده است که افزودن TiO_2 و سنتز درجای TiB_2 و TiC در زمینه SiC از رشد دانه‌های SiC جلوگیری کرده و منجر به بهبود چقرمگی شکست بدنه‌های SiC می‌شود و همچنین استفاده از این روش موجب کاهش دمای زینتر و بهبود خواص مکانیکی و اصلاح ریزساختار نهایی کامپوزیت می‌شود.

یکی از ارزان‌ترین و به صرفه‌ترین راه‌های تولید این کامپوزیت فرآیند زینتر بدون فشار می‌باشد، نتایج بررسی‌ها نشان داد که عملیات حرارتی آنیل که بلافاصله بعد از زینتر انجام می‌شود بهبود چقرمگی شکست و خواص مکانیکی نمونه‌ها را به همراه دارد. بر اساس گزارشات بدست آمده، تغییر فاز β به α در زمینه SiC در حین فرایند زینتر یا آنیل کردن بعد از زینتر، موجب افزایش چقرمگی شکست کامپوزیت‌های زمینه SiC می‌شود. همچنین آنیل کردن بعد از فرایند زینتر بدون فشار، موجب افزایش چگالی و خواص مکانیکی نمونه‌ها می‌شود.

مراجع

- [1] J. Zhang, D. Jiang, Q. Lin, Z. Chen, Z. Huang, "Properties of silicon carbide ceramics from gelcasting and pressureless sintering", *Materials & Design*, vol. 65, pp. 12 - 16, 2015.
- [2] G. Magnani, A. Brentari, E. Buresi, G. Raiteri, "Pressureless sintered silicon carbide with enhanced mechanical properties obtained by the two-step sintering method", *Ceramics International*, vol. 40, pp. 1759 - 1763, 2014.
- [3] S. Ribeiro, L. Gênova, G. Ribeiro, M. Oliveira, A. Bressiani, "Effect of heating rate on the shrinkage and microstructure of liquid phase sintered SiC ceramics", *Ceramics International*, vol. 42, pp. 17398 - 17404, 2016.
- [4] Wang W, Lian J, Ru H. Pressureless sintered SiC matrix toughened by in situ synthesized TiB_2 : Process conditions and fracture toughness. *Ceram in 2012*;38:2079-85.
- [5] Cabrero J, Audubert F, Pailier R. Fabrication and characterization of sintered TiC-SiC composites. *J Eur Ceram Soc* 2011; 30: 313-20.
- [6] Zhu S, Mizuno M, Kagawa Y, Mutoh Y. Monotonic tension, fatigue and creep behavior of SiC-fiber-reinforced SiC-matrix composites: A review. *Comp Sci Tech* 1999;59:833-51.
- [7] Zhang L, Yang H, Guo X, Shen J, Zhu X. Preparation and properties of silicon carbide ceramics enhanced by TiN nanoparticles and SiC whiskers. *Scripta Materialia* 2011;65:186-89.

- [8] Lodhe M, Chawake N, Yadav D, Balasubramanian M. On correlation between $\beta \rightarrow \alpha$ transformation and densification mechanisms in SiC during spark plasma sintering. Scripta Materialia. 2016;115:137-40.
- [9] Hecht NL, Mccullum DE, Graves GA. Investigation of selected silicon nitride and silicon carbide ceramics. 12th Annual Conference on Composites and Advanced Ceramic Materials, Part 2 of 2: Ceramic Engineering and Science Proceedings, Volume 9, Issue 9/10: Wiley Online Library; 2008. p. 1313-32.
- [10] Padture NP. In Situ-Toughened Silicon Carbide. Journal of the American Ceramic Society. 1994;77:519-23.
- [11] Prochazka S, Johnson CA, Giddings RA. Proc. of Int. Symp. Of Factors in Densification and Sintering of Oxide and Non-oxide Ceramics, Gakujutu Bunken Fukyu-Kai, Tokyo, Japan, 1979: 366.
- [12] Vlajic M, Kstic V. Densification and Mechanical properties of pressureless sintering Beta-SiC with Al₂O₃ and TiO₂ Additions. Solid state phenomena 1992;25-26: 421-28.
- [13] Liang H, Yao X, Zhang H, Liu X, Huang Z. In situ toughening of pressureless liquid phase sintered α -SiC by using TiO. Ceram int 2014;40:10699-704.
- [14] McMurty C, Boecker W, Seshadri S, Zanghi J, Garnier J. Microstructure and materials properties of SiC-TiB particulate composites, Am. Ceram. Soc. Bull. 66 (1987) 325-329.
- [15] M. Vlajic, V. Kstic, "Densification and Mechanical properties of pressureless sintering Beta-SiC with Al₂O₃ and TiO₂ Additions", Solid state phenomena, vol.26, pp. 421 - 428, 1992.
- [16] H. Liang, X. Yao, J. Zhang, X. Liu, Z. Huang, "The effect of rare earth oxides on the pressureless liquid phase sintering of α -SiC" Journal of the European Ceramic Society, vol. 34, pp. 2865 - 2874, 2014.
- [17] D. Bucevac, S. Boskovic, B. Matovic, V. Krstic, "Toughening of SiC matrix with in-situ created TiB₂ particles", Ceram int, vol. 36, pp. 2181 - 2188, 2010.
- [18] D. Bucevac, B. Matovic, B. Babic, V. Krstic, "Effect of post sintering heat on mechanical properties and microstructure of SiC - TiB₂ composites", Mate Sci and Eng A, vol. 528, pp. 2034 - 2041, 2011.
- [19] D. Bucevac, B. Matovic, S. Boskovic, V. Krstic, "Pressureless sintering of internally synthesized SiC-TiB₂ composites with improved fracture strength", Journal of Alloys and compounds, vol. 509, pp. 990 - 996, 2011.
- [20] T. Tani, S. WADA, "Pressureless - Sintered and HIPed SiC-TiB₂ Composites from SiC-TiO₂-B₄C-C powder compact", J mater Sci Eng A, vol. 26, pp. 3491 - 3496, 1991.
- [21] T. Tani, "Processing, microstructure and properties of in-situ reinforced SiC matrix composites", Composites part A: Applied science and manufacturing, vol. 30, pp. 419 - 423, 1999.
- [22] W. Wang, M. Lian, H. Ru, "Pressureless sintered SiC matrix toughened by in situ synthesized TiB₂ : Process conditions and fracture toughness", Ceramic international, vol. 38, pp. 2079 - 2085, 2012.
- [23] C. Blanc, F. Thevenot, D. Goeuriot, "Microstructural and Mechanical Characterization of SiC-submicron TiB₂ Composites", J Eur Ceram Soc, vol. 19, pp. 561 - 569, 1999.
- [24] D. Ahmoye, V. Krstic, "Reaction sintering of SiC composites with in situ converted TiO₂ To TiC", J Mater Sci, vol. 50, pp. 2806 - 2812, 2015.