



بررسی تأثیر ترکیب شیمیایی افزودنی‌ها بر خواص فیزیکی، مکانیکی و ساختاری نانوکامپوزیت SiC-TiB₂ تقویت شده با نانوذرات نقاط کوانتومی گرافن (GQD)

لاله خیری نیا¹، نادر پروین^{2*}، حمیدرضا بهاروندی³

1- دانشجوی دکتری، مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران

2- استاد، مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران

3- استاد، مرکز مواد و تکنولوژی کامپوزیت، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران

* تهران، صندوق پستی 15875-4413، nparvin@aut.ac.ir

اطلاعات مقاله:

دریافت:

پذیرش:

کلیدواژگان

کاربید سیلیسیم،

دی بورید تیتانیم،

نقاط کوانتومی گرافن،

خواص فیزیکی و مکانیکی

چکیده

این پژوهش به تولید کامپوزیت زمینه‌کاربید سیلیسیم می‌پردازد و تأثیر افزودنی‌های دی بورید تیتانیم و نقاط کوانتومی گرافن (GQD) برای افزایش ویژگی‌های مکانیکی، فیزیکی و ساختاری را مورد بررسی قرار می‌دهد. هدف از این پژوهش، تولید کامپوزیت SiC-TiB₂-GQD با خواص فیزیکی و مکانیکی بالا همچون چقرمگی شکست و مدول یانگ بالاتر نسبت به کاربید سیلیسیم خالص می‌باشد. طراحی آزمایش با استفاده از روش تاگوچی انجام شد و نهایتاً 23 عدد نمونه با ترکیب شیمیایی متفاوت تهیه شد و قطعات نهایی بعد از عملیات پرس هیدرولیک به شکل قرص تولید شدند. نمونه‌های تولید شده با مقادیر مختلف از افزودنی‌ها و نیز مقدار متناسب از پودر زمینه‌کاربید سیلیسیم تهیه و تحت عملیات سینتر در دمای 2150 درجه سانتی‌گراد قرار گرفتند. با بررسی‌های ریزساختاری، شکست‌نگاری، خواص مکانیکی و فیزیکی شرایط بهینه برای تولید این کامپوزیت‌ها تعیین شد. نهایتاً بالاترین میزان چقرمگی شکست (6.13 MPa.m^{1/2}) و مدول یانگ (523 MPa) برای نمونه‌ی حاوی 20 درصد وزنی TiB₂ و 0.3 درصد وزنی GQD حاصل شد.

Investigation the effect of chemical composition of additives on physical, mechanical and structural properties of SiC-TiB₂ nanocomposites reinforced by Graphene Quantum Dot nanoparticles (GQD).

Laleh Kheyrinia¹, Nader Parvin^{1*}, Hamid Reza Baharvandi²

1- Department of Material Engineering, Amirkabir University and Technology, Tehran, Iran

2- Department of Material Engineering, Malek-e-Ashtar University, Tehran, Iran

* P.O.B. 15875-4413, Tehran, Iran, nparvin@aut.ac.ir.

Keywords

SiC,
TiB₂,
GQD,
Mechanical and physical properties.

Abstract

This research focuses on the production of silicon carbide matrix composites and investigates the addition of titanium diboride and graphene quantum dots (GQD) to enhance mechanical, physical, and structural properties. The aim of this research is to produce SiC-TiB₂-GQD composites with high physical and mechanical properties such as fracture toughness and Young's modulus higher than pure silicon carbide. The experimental design was carried out using the Taguchi method and finally 23 samples with different chemical compositions were prepared and the final samples were produced in the form of tablets after hydraulic pressing. The samples produced with different amounts of additives and also the appropriate amount of silicon carbide matrix powder were prepared and subjected to sintering at 2150°C. By examining microstructure, fractography, mechanical and physical properties, the optimal conditions for producing these composites were determined. Finally, the highest fracture toughness (6.13MPa.m^{1/2}) and Young's modulus (523MPa) were obtained for the sample containing 20 wt% TiB₂ and 0.3 wt% GQD.

1- مقدمه

SiC دارای 88 درصد پیوند کوالانسی می‌باشد که به همین دلیل یکی از بهترین گزینه‌ها برای کاربرد مواد در دمای بالا می‌باشد. البته این حجم بالا از پیوند کوالانسی نیز دلیلی برای سینتر پذیری نامناسب یا بسیار سخت این ماده به

کاربید سیلیسیم به طور طبیعی کمیاب است. این ماده به طور اتفاقی توسط برزیلیوس کشف شد، سپس به روش اچسون در کوره ذوب الکتریکی تولید شد.

تقارن‌ها و ترتیب‌های مختلف چیده شدن دیگری نیز در این سرامیک قابل مشاهده است. بیشتر دگرشکل‌های SiC دارای تقارن هگزاگونال می‌باشند که 2H، 4H و 6H از این دسته‌اند [5,6]. کاربرد سیلیسیم (SiC) ترکیبی کوالانسی است که دارای چگالی پایین ($3.16-3.24 \text{ gr/cm}^3$)، سختی بالا (30GPa)، استحکام ذاتی خوب (300-1200MPa)، سفتی بالا، مقاومت به سایش خوب، پایداری حرارتی بالا تا دمای 2000°C و رسانایی حرارتی خوب (50-80W/m.k) که باعث مقاومت به شوک حرارتی می‌شود، است [7-9].

برای استفاده‌ی بهینه از SiC لازم است این سرامیک خواصی همچون سختی و استحکام بالا را در کنار چقرمگی شکست بالا داشته باشد. به طور کلی کاربرد سیلیسیم ماده‌ای با قابلیت سینتر پایین می‌باشد. علت این موضوع وجود پیوند کوالانسی قوی بین Si و C و ضریب نفوذ در خود پایین آن می‌باشد. این موضوع باعث شده است که از روش‌های همراه با فشار جهت کمک به فرآیند سینتر استفاده شود. از جمله مهم‌ترین روش‌های سینتر همراه با فشار، روش پرس گرم^۲، پرس ایزواستاتیک گرم^۳ و سینتر جرقه پلازما^۴ می‌باشد [10-13]. علاوه بر روش سینتر همراه با فشار، روش دیگری که بسیار مورد توجه صنایع می‌باشد، سینتر بدون فشار^۵ است. PLS در دو حالت سینتر حالت مایع و سینتر حالت جامد استفاده می‌شود. با توجه به توانمندی روش سینتر بدون فشار در امکان فراهم‌آوری هم‌زمان دما، زمان و سیکل حرارتی مناسب و همچنین حذف فشار اعمالی خارجی در حین پخت نمونه‌ها، برای چگال کردن کامپوزیت‌های مذکور از روش سینتر بدون فشار استفاده شد [14,15]. در سینتر بدون فشار حالت جامد، افزودنی‌ها باعث کاهش انرژی سطحی دانه‌ها و بهبود عملیات سینتر می‌شوند، بنابراین اگر هدف رسیدن به خواص مکانیکی بالا باشد باید از سینتر فاز جامد کمک گرفت [16]. قطعات تولیدی از این روش دارای دانه‌های ریز هم‌محور (اندازه دانه بین 1 تا 4 μm)، مقاومت در برابر خزش دمای بالا و مقاومت در برابر اکسیداسیون هستند. کاربرد سیلیسیم در حالت بدون افزودنی دارای چقرمگی شکست نسبتاً پایینی می‌باشد اما افزودن دی‌بورید تیتانیم مقدار چقرمگی شکست کامپوزیت را تا بیش از 30 درصد افزایش می‌دهد و به طور هم‌زمان باعث بهبود خواص الکتریکی کامپوزیت نیز خواهد شد [17-20]. افزودن نقاط کوانتومی گرافن به کامپوزیت SiC-TiB₂ به عنوان مانعی در برابر رشد بیش از حد دانه‌ها عمل کرده و به عبارتی مرز دانه‌ها را قفل می‌کند و خواص مکانیکی کامپوزیت را ارتقاء می‌دهد [21-24].

هدف از این پژوهش تولید کامپوزیت‌های زمینه سرامیکی دما بالای پایه کاربرد سیلیسیم می‌باشد و امکان استفاده هم‌زمان افزودنی‌های دی بورید تیتانیم و نقاط کوانتومی گرافن (GQD) را در راستای افزایش ویژگی‌های مکانیکی و فیزیکی مورد بررسی قرار می‌دهد. در تحقیق حاضر برای دستیابی به این مهم، نمونه‌ها با مقادیر مختلف از افزودنی‌ها و نیز مقدار متناسب از پودر زمینه‌ی کاربرد سیلیسیم تهیه و تحت عملیات سینتر در دمای 2150°C قرار گرفتند. در ادامه با بررسی‌های ریزساختاری، شکست‌نگاری، خواص مکانیکی و فیزیکی، سعی شد تا شرایط بهینه برای تولید این کامپوزیت‌ها تعیین شود.

2- بخش تجربی

مواد اولیه مورد استفاده در جدول 1 آورده شده است. پودر کاربرد سیلیسیم مورد استفاده در این پژوهش با خلوص 99.9% و ساخت شرکت Merck می‌باشد. همچنین الگوی پراش اشعه ایکس (XRD) در شکل 2 نشان داده

طور خالص می‌باشد. SiC سرامیکی مهندسی است که با ایجاد پیوند کوالانسی میان اتم‌های سیلیسیم (Si) و کربن (C) تشکیل شده است [1-3]. SiC تنها ترکیب پایدار در سیستم دوتایی C-Si می‌باشد. در SiC، 75.05 درصد سیلیسیم و 24.95 درصد کربن وجود دارد. SiC نقطه ذوب متجانس ندارد، اما داخل گرافیت و یک مذاب غنی از سیلیسیم در سیستم بسته تحت فشار اتمسفر در 2830°C به صورت پری‌تکتیک تجزیه می‌شود. نمودار فازی SiC در شکل 1 نشان داده شده است.

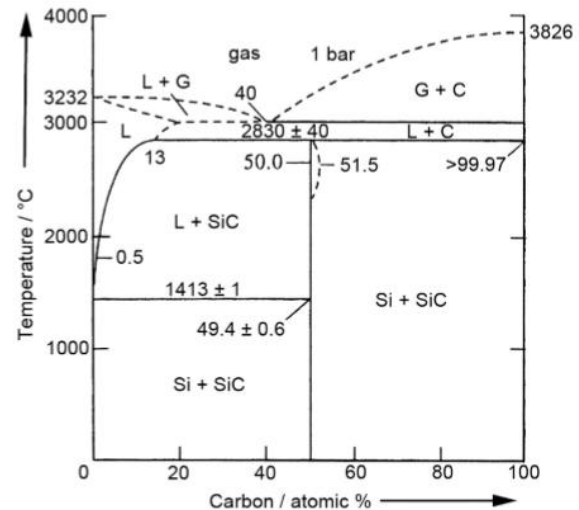


Fig. 1 Silicon carbide phase diagram [3]

شکل 1 نمودار فازی کاربرد سیلیسیم [3]

مطابق شکل 1، SiC تقریباً یک ترکیب خطی (Line Compound) است و انحراف ترکیبی زیادی را تحمل نمی‌کند. این موضوع برای طراحی درصد GQD و TiB₂ حائز اهمیت است. نواحی فازی مهم در نمودار به دو صورت است: سمت سیلیسیم‌دار (Si+SiC)، به این صورت که اگر کمبود کربن وجود داشته باشد فاز Si آزاد تشکیل می‌شود و سمت کربن‌دار (C+SiC)، یعنی اگر کربن اضافی باشد گرافیت آزاد باقی می‌ماند. در پژوهش حاضر، دمای سینتر 2150 درجه سانتی‌گراد تعیین شده است که کمتر از دمای 2830 درجه سانتی‌گراد می‌باشد این یعنی SiC تجزیه کامل نمی‌شود اما نفوذ سطحی فعال است، واکنش‌های مرزی می‌تواند رخ دهد و اگر ترکیب دقیق نباشد فازهای ثانویه می‌تواند تشکیل شود. با افزودن نقاط کوانتومی گرافن (کربن فعال با سطح ویژه بالا)، اگر نسبت کربن از 50 درصد اتمی بیش‌تر شود وارد ناحیه‌ی C+SiC می‌شود و گرافیت آزاد باقی می‌ماند و این همان چیزی است که می‌تواند باعث افزایش چقرمگی (crack deflection) شود. مطابق شکل، کاربرد سیلیسیم در دمای سینتر یعنی 2150 درجه سانتی‌گراد کاملاً پایدار است و سیستم در این دما در ناحیه‌ی جامد است [4].

کاربرد سیلیسیم دارای بیش از 200 دگرشکل^۱ مختلف می‌باشد. معروف-ترین دگرشکل‌های SiC شامل 3C، 6H، 4H، 2H و 15R می‌باشند که دارای ساختارهای مختلفی هستند. به طور مثال 3C دارای تقارن مکعبی است که لایه‌های آن به صورت ABCAB... قرار گرفته‌اند. در 6H لایه‌ها به صورت ABCACB قرار گرفته‌اند که این ترتیب در لایه‌های بعدی تکرار شده است. 3C تنها دگرشکل مکعبی SiC است که تحت عنوان β -SiC شناخته می‌شود.

³Hot Isostatic Press (HIP)

⁴Spark Plasma Sintering (SPS)

⁵Pressureless Sintring (PLS)

¹Polytype

²Hot press (HP)

مانده درصد را تشکیل می‌دهد، در واقع $\text{SiC}=100-(\text{GQD}+\text{TiB}_2)$. نکته مهمی که وجود داشت این بود که در طراحی آزمایش مقادیر حدودی تعیین شد اما با این تفاوت که در ادامه دستخوش تغییراتی شد. با توجه به محدود بودن مقالات و پژوهش‌های منتشر شده مشابه با این ترکیب، و از طرفی نوآوری که در استفاده از GQD به همراه SiC و TiB₂ وجود دارد، تصمیم بر این شد که یک آزمایش تأییدی روی ترکیب نزدیک به بهینه انجام شود و با کم و زیاد کردن مقدار GQD و TiB₂ مقدار بهینه و دقیق افزودنی‌ها برای این نوع کامپوزیت به دست آید. چون مقادیر کمتر و حتی زیر 0.5 درصد GQD نیز اثرات قابل توجهی دارد. در ادامه با ریز تر شدن روی مقادیر افزودنی‌ها تعداد 23 ترکیب انتخاب شد. طبق طراحی آزمایش انجام شده، برای بهینه‌سازی میزان مواد اولیه مورد استفاده در ترکیب کامپوزیت، 23 ترکیب مورد نیاز بود و برای جلوگیری از توقف آزمایش به دلیل احتمال منهدم شدن بخشی از پودرها و قطعات، و نیز در نظر گرفتن این احتمال که در حین فرآیند پخت و سینتر نمونه‌ها و نیز حین فرآیند پرس ممکن است نمونه‌ای دچار آسیب شود، برای هر ترکیب 3 نمونه مجزا تولید شد و در مجموع 69 عدد نمونه کامپوزیتی به صورت قرص‌های با قطر 16 و ارتفاع 8 میلی‌متر تولید شدند. به منظور حذف مواد فرار موجود، همه‌ی نمونه‌ها تا دمای 600°C و با نرخ حرارت-دهی 600 °C/min پیرولیز شدند. در ادامه عملیات سینتر در دمای 2150°C با نرخ حرارت دهی 10 °C/min در اتمسفر آرگون انجام شد. عملیات سینتر نمونه‌ها در کوره با اتمسفر آرگون با خلأ 3-10 داخل بوته‌های گرافیتی و در دمای 2150°C انجام شد. میانگین سرعت سرد شدن نمونه‌ها حدود 5°C/min بود. در بخش نخست پژوهش، آثار افزودنی‌های TiB₂ و نقاط کوانتومی گرافن، با انتخاب نسبت استوکیومتری مناسب و کسر حجمی فازهای تقویت کننده و همچنین دمای فرآیند سینتر بدون فشار بررسی و بهینه‌سازی شد تا نتایج به دست آمده، برای ادامه روند آزمایش به کار گرفته شوند. ابتدا درصد‌های مشخصی از افزودنی TiB₂ در محدوده‌ی 2.5-25 درصد وزنی، SiC در محدوده‌ی 75-97.5 درصد وزنی، با احتساب اینکه مجموع درصد وزنی‌های ماده‌ی زمینه و افزودنی برابر با 100 درصد وزنی شود، افزوده می‌شود. در ادامه بعد از بهینه‌سازی میزان پودر اولیه و افزودنی بوریدی، مقدار نقاط کوانتومی گرافن برای ارزیابی دقیق مناسب‌ترین میزان نقاط کوانتومی گرافن در زمینه‌ی کامپوزیت SiC-TiB₂ در محدوده‌ی 0-2 درصد وزنی اضافه شد تا میزان بهینه‌ی مواد اولیه با توجه کم بودن پژوهش‌های انجام شده در این زمینه و در دسترس نبودن داده‌های کافی، از طریق به کارگیری بازه‌های مناسب برای کسر وزنی تقویت کننده‌ها به دست آید.

مراحل تحقیق در شکل 3 آورده شده است. ترازوی دیجیتالی که جهت توزین پودرها از آن استفاده شد ساخت شرکت سارتوریوس¹ مدل BL1500S بود که دقت توزین تا 0.01 gr را دارد.

جدول 2 متغیرها و سطوح تغییر آزمایش در دمای سینتر در 2150°C

Table 2 Variables and levels of test change at sintering temperature at 2150°C

متغیر	سطح 1	سطح 2	سطح 3
درصد وزنی SiC	100-total wt%	100-total wt%	100-total wt%
درصد وزنی TiB ₂	25-30wt%	20-25wt%	2/5-20wt%
درصد وزنی GQD	0-2wt%	0-2wt%	0-2wt%
*Total: مجموع درصد وزنی TiB ₂ و درصد وزنی GQD			

شده است. به منظور آنالیز فازی مواد خام و سینتر شده از دستگاه پراش اشعه ایکس ساخت شرکت فیلیپس استفاده شد. الگوی پراش اشعه X قطعات در بازه 10-90 درجه با پرتو Cu-K α ، فیلتر نیکل و با ولتاژ شتاب‌دهنده 40 Kv به دست آمد.

جدول 1 مواد اولیه‌ی مورد استفاده

Table 1 Raw Materials

عملکرد	اندازه ذرات	مواد اولیه
زمینه	0.3 μm	SiC
افزودنی	1 μm	TiB ₂
افزودنی	3-5nm	GQD

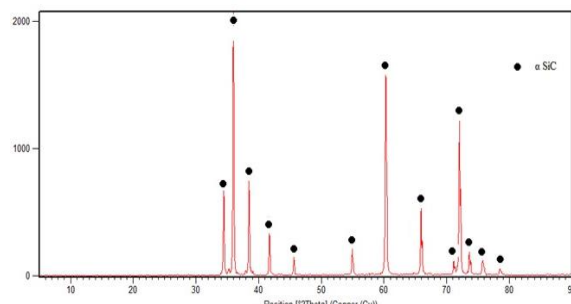


Fig. 2 X-ray diffraction pattern of silicon carbide powder

شکل 2 الگوی پراش اشعه ایکس پودر کاربید سیلیسیم

در شکل 2 فاز α -SiC که شامل دگرشکل‌های (-00-022، 111R(01-)، 15R(00-039-1196)، 4H(00-029-1127)، 6H(1273، 089-4744 است مشاهده می‌شود.

ابتدا پودرهای کاربید سیلیسیم، دی بورید تیتانیم و نقاط کوانتومی گرافن با نسبت‌های استوکیومتری مشخص توزین شدند و اختلاط پودرها به وسیله‌ی آسیای سیاره‌ای انجام شد و پودرها با نسبت گلوله به پودر 10 به 1 در محیط اتانول با گلوله‌هایی از جنس کاربید تنگستن مخلوط شدند. آسیاب به مدت 2 ساعت و با سرعت 200 دور بر دقیقه انجام شد و سپس کاپ‌ها درون آون با دمای 150°C به مدت 30 دقیقه قرار داده شدند. در ادامه بعد از خروج اتانول، پودر مختلط شده از کاپ خارج شده و بر روی فویل نازک آلومینیومی پهن شدند تا مواد فرار و رطوبت باقی مانده تحت دمای محیط خارج گردد. بعد از تکمیل فرآیند خشک شدن، پودرهای مواد اولیه از طریق عبور از الک 60 مش گرانوله شدند و پودر کامپوزیتی یکنواخت اولیه آماده گردید. در ادامه، پودرهای ترکیب شده تحت فرآیند پرس هیدرولیک قرار گرفتند، پودرها داخل قالب به قطر 1.6cm ریخته شدند و با فشار اولیه 80bar و فشار اعمالی 305MPa در مدت زمان 10s پرس شدند و در نهایت قرص‌هایی به ابعاد 8×16mm تولید شد. طراحی آزمایش اولیه به استفاده از روش تاگوچی انجام شد، به این صورت که دو فاکتور شامل ترکیب GQD و ترکیب TiB₂ و هر کدام شامل 5 سطح در نظر گرفته شد. در نهایت به استفاده از آرایه‌ی (5²) L9 تعیین شد که نشان می‌دهد تعداد 25 آزمایش و ترکیب متفاوت کافی باید باشد. چون کاربید سیلیسیم به عنوان ماتریس در این کامپوزیت استفاده شد و دمای سینترینگ هم 2150 درجه سانتی‌گراد و ثابت بوده است فاکتورهای اصلی درصد GQD و درصد TiB₂ بودند و SiC دیگر فاکتور نیست و باقی

برای انجام عملیات سینتر از کوره‌ی گرافیتی مدل CV-15-2400 استفاده شد. این کوره قابلیت کار تا دمای 2300°C در اتمسفر آرگون را دارد. عملیات سینتر در دمای 2150°C با نرخ حرارت دهی $10^\circ\text{C}/\text{min}$ در اتمسفر آرگون انجام شد. عملیات سینتر نمونه‌ها در کوره با اتمسفر آرگون با خلأ 3-10 داخل بوتله‌های گرافیتی و در دمای 2150 درجه سانتی‌گراد انجام شد. میانگین سرعت سرد شدن نمونه‌ها حدود $5^\circ\text{C}/\text{min}$ بود. در جدول 4 مشخصات کوره سینتر نمونه‌ها را گردآوری شده است.

جدول 4 مشخصات کوره سینتر نمونه‌ها

Table 4 Sintering furnace specifications for samples

مدل	CV-15-2400
اتمسفر	Ar
نرخ حرارت‌دهی	$80^\circ\text{C}/\text{min}$
سرعت سرد شدن	$5^\circ\text{C}/\text{min}$
پیشینه دما	2300°C
دمای کاری	2150°C
زمان	3h

3- نتایج و بحث

3-1- آنالیز FTIR

برای شناسایی ترکیبات آلی حاوی نانوذرات GQD، تعیین نوع گروه عاملی و پیوند موجود در مولکول‌های آن از آنالیز FTIR مدل NICOLET is10 استفاده شد.

آنالیز FTIR پیوند شیمیایی سطح/ میان‌فازی را رصد می‌کند، چیزی که SEM، TEM و AFM به تنهایی نمی‌تواند به علاوه، نقش GQD را از نظر فعال‌سازی سطح و ایجاد پل‌های شیمیایی بین فازها روشن می‌کند. بنابراین برای تعیین ساختار مولکول‌ها به کمک جذب اشعه IR و شناسایی ترکیبات آلی حاوی نانوذرات، تعیین گروه‌های عاملی و پیوند موجود در مولکول‌های آن آنالیز FTIR انجام شد و نتایج حاصل از آن برای نمونه‌ی حاوی 20 درصد وزنی دی‌بورید تیتانیوم در شکل 4 نشان داده شده است.

محور X (Wavenumber, cm^{-1}) از 400 تا 40000 است و محور Y نیز Absorbance. چند پیک با عدد روی طیف مشخص شده‌اند که شامل پیک‌های 1396، 729، 677، 638 و 677 می‌باشند.

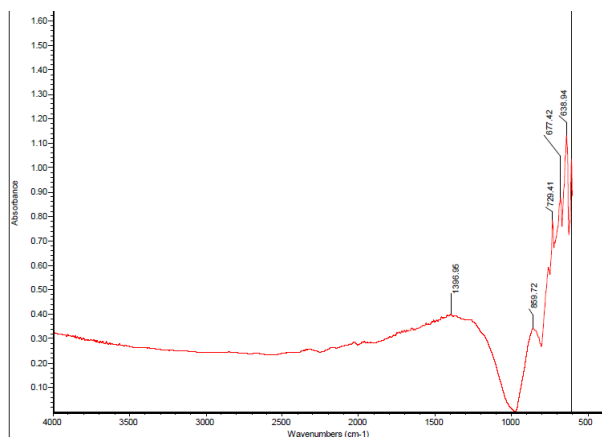


Fig. 4 FTIR analysis for the sample containing $\text{SiC}=79.7\text{wt}\%$, $\text{TiB}_2=20\text{wt}\%$, $\text{GQD}=0.3\text{wt}\%$

شکل 4 آنالیز FTIR برای نمونه $\text{SiC}=79.7\text{wt}\%$ ، $\text{TiB}_2=20\text{wt}\%$ ، $\text{GQD}=0.3\text{wt}\%$

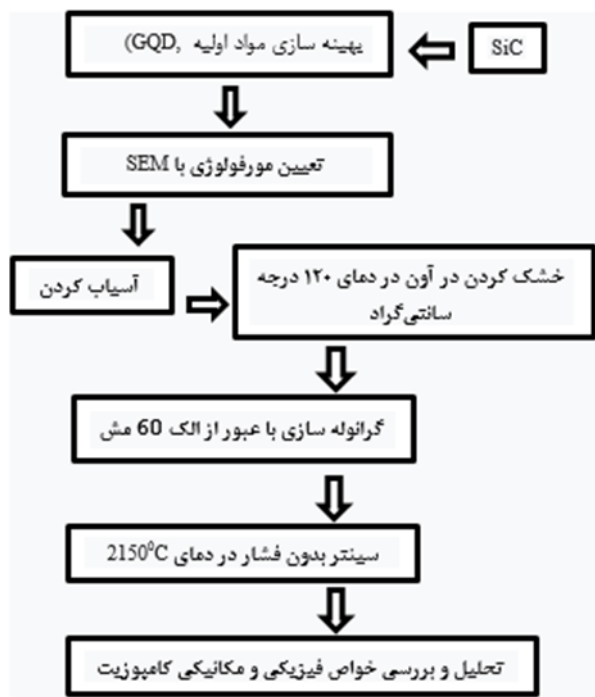


Fig. 3 Research steps (including optimization of raw materials, image analysis, and analysis of analysis results)

شکل 3 مراحل تحقیق (شامل بهینه‌سازی مواد اولیه، آنالیزهای تصویری و تحلیل نتایج حاصل از آنالیزها)

ترکیب نمونه‌های تهیه شده، در جدول 3 ارائه شده است. نمونه‌ها با کدهای مختلف دارای ترکیب شیمیایی‌های متفاوت می‌باشند و همانطور که بیان شد، در نهایت 23 ترکیب نمونه تولید شد.

جدول 3 ترکیب نمونه‌های خام تهیه شده

Table 3 Composition of prepared raw samples

نمونه‌ها	GQDs (wt%)	TiB_2 (wt%)	SiC (wt%)
1A	0	20	80
2A	0/3	2/5	97/2
3A	0/3	5	94/7
4A	0/3	7/5	92/2
5A	0/3	10	89/7
6A	0/3	12/5	87/2
7A	0/3	15	84/7
8A	0/3	17/5	82/2
9A	0/3	20	79/7
10A	0/3	22/5	77/2
11A	0/3	25	74/7
1B	0/1	20	79/9
2B	0/2	20	79/8
3B	0/3	20	79/7
4B	0/4	20	79/6
5B	0/5	20	79/5
6B	0/6	20	79/4
7B	0/7	20	79/3
8B	0/8	20	79/2
9B	0/9	20	79/1
10B	1	20	79
11B	1/5	20	78/5
12B	2	20	78

می‌دهد. ارتفاع سطح (محور Z) در بازه‌ی 0-150 نانومتر است این مقدار برای کامپوزیت نسبتاً زیاد محسوب می‌شود و نشان می‌دهد که ذرات SiC و TiB₂ به طور کامل هم‌سطح نشده‌اند و حضور GQD باعث ایجاد ناهمواری موضعی در این نمونه شده است. قله‌های بلند احتمالاً مربوط به ذرات برجسته‌ی TiB₂ هستند و نواحی هموارتر مربوط به ماتریس SiC. وجود نقاط کوانتومی گرافن می‌تواند زبری سطح را کمی افزایش دهد چون به صورت نانو صفحه روی سطح می‌نشیند. نتیجه کلی از آنالیز AFM با توجه به تحلیل‌های ذکر شده به این صورت است که سطح کامپوزیت دارای زبری قابل توجه می‌باشد، قله‌های تیز احتمالاً مربوط به تجمع TiB₂ یا نقاطی از GQD هستند. این مورفولوژی می‌تواند به بهبود چسبندگی بین فازها و همچنین افزایش سطح تماس در کامپوزیت کمک کند، ولی اگر تجمع شدید باشد منجر به کاهش خواص مکانیکی می‌شود.

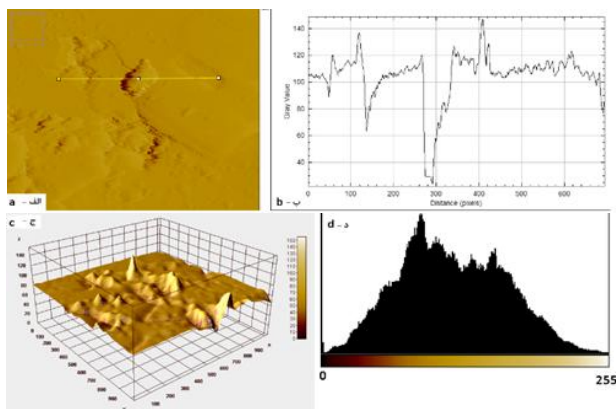


Fig. 5 AFM image of the sample with 20 wt% TiB₂: a) two-dimensional image of the surface topography (Topography), b) line profile (Line scan data), c) three-dimensional image (3D AFM), and d) histogram image of the sample

شکل 5 تصویر AFM نمونه با 20 درصد وزنی TiB₂: الف) تصویر دو بعدی توپوگرافی سطح (Topography)، ب) پروفایل خطی (Line scan data)، ج) تصویر سه بعدی (3D AFM) و د) تصویر هیستوگرامی نمونه.

3-3-مدول یانگ

برای تعیین مدول الاستیسیته از استاندارد ASTM E797-95 به روش پالس-اکو¹ و بر اساس تغییرات سرعت صوت در ماده استفاده شد. دستگاه مورد استفاده برای اندازه‌گیری سرعت صوت، ضخامت سنج مدل TC600 ساخت کشور کره بود که مکانیزم عملکرد آن در شکل 6 نشان داده شده است. فرستنده دستگاه (T) یک پالس کوتاه به درون ماده مورد سنجش می‌فرستد. این پالس از سطح دیگر ماده منعکس شده و توسط گیرنده دستگاه دریافت می‌شود. زمان طی شده پالس در نمونه، توسط دستگاه اندازه‌گیری می‌شود. با توجه به دانسیته‌ی محاسبه شده برای کامپوزیت‌ها، مدول الاستیسیته نمونه‌ها بر پایه استاندارد ASTM C1419 و بر اساس تغییرات سرعت صوت در نمونه محاسبه می‌شود. نمونه‌ها جهت تعیین مدول الاستیک بایستی کاملاً تمیز و بدون ناپیوستگی مانند ترک‌های بزرگ باشند. بعد از آماده سازی نمونه‌ها، پالس مافوق صوتی با فرکانس 4 MHz تولید شده با دستگاه تبدیل انرژی الکتریکی به موج صوتی بر سطح نمونه ارسال و دریافت می‌شود. با ثبت زمان برگشت و

پیک 1396cm⁻¹ مربوط به ارتعاش‌های کششی C-O (الکل‌ها) یا B-O (در صورت اکسید شدن بور) است. با توجه به حضور GQD (هرچند فقط حدود 0.3 درصد وزنی)، می‌تواند نشان‌دهنده‌ی گروه‌های اکسیژنی سطحی باقی مانده روی GQD باشد. پس این باند را می‌توان به C-O/B-O نسبت داد. مهم‌تر از آن پیک 1396 مربوط به C-C در ساختار آروماتیک نیز می‌باشد و با توجه به حضور نقاط کوانتومی گرافن این پیک می‌تواند ناشی از گروه‌های عاملی GQD می‌باشد. پیوند C-C جذب ضعیفی در طیف IR نشان می‌دهد اما وقتی کربن‌ها در یک حلقه‌ی آروماتیک مانند گرافن قرار گیرند، ارتعاش‌ها شدت بیشتری پیدا می‌کند و قابل تشخیص خواهند شد. در این کامپوزیت، چون نقاط کوانتومی گرافن تکه‌های کوچکی از گرافن هستند بیشتر پیوندهای آن C=C و C-C می‌باشد بنابراین دیده شدن پیک 1396cm⁻¹ نشان‌دهنده‌ی شبکه‌های C-C گرافنی می‌باشد. همچنین پیک 869cm⁻¹ ناحیه‌ی مشخص برای Si-C در SiC است. این پیک تأیید حضور فاز SiC است، شدت پیک هم نشان‌دهنده‌ی درصد بالای این فاز در زمینه است (حدود 80 درصد وزنی). پیک‌های 729cm⁻¹ و 677cm⁻¹ هر دو در محدوده‌ی ارتعاشی Si-C و بخشی از Ti-O (اگر TiB₂ اکسید شده باشد) می‌باشند. در منابع، Si-C اغلب در بازه‌ی 700-870cm⁻¹ گزارش می‌شود، بنابراین احتمالاً این‌ها ترکیبی از ارتعاش‌های Si-C و اثرات احتمالی Ti-O هستند. پیک 638cm⁻¹ در محدوده‌ی Ti-O است، چون TiB₂ در شرایط هوا ممکن است کمی اکسید شود، این باند نشانه‌ی تشکیل جزئی TiO₂ می‌باشد. در حالت کلی، حضور SiC با باندهای 806، 723 و 677 تأیید می‌شود. با پیک‌های Ti-O در 583 قابل مشاهده است و در نهایت پیک 1308 که نشان‌دهنده‌ی گروه‌های C-O است می‌تواند ناشی از GQD باشد [26-30].

2-3-آنالیز AFM

برای بررسی چسبندگی و انرژی سطح در مقیاس نانو، سنجش اتصال بین فازی و نحوه‌ی توزیع فازهای تقویت کننده از آنالیز AFM استفاده شد، همچنین بررسی توپوگرافی سطح کامپوزیت، وجود خوشه‌ها یا تجمع نقاط کوانتومی گرافن، توزیع ذرات TiB₂ و یکنواختی فازها از اهداف آنالیز AFM است که نتایج آن در شکل 5 به نمایش درآمده است.

شکل 5a تصویر دو بعدی از توپوگرافی سطح را نشان می‌دهد که این تصویر خروجی اصلی AFM می‌باشد، مطابق شکل 5 تصویر a سطح کامپوزیت SiC-TiB₂-GQD ناهموار است و نقاط روشن‌تر نشان‌دهنده‌ی ارتفاع بیشتر (برجستگی‌ها) و نواحی تیره‌تر فرورفتگی هستند. تجمع‌های روشن‌تر می‌توانند مربوط به خوشه‌های TiB₂ یا کلوخه شدن نقاط کوانتومی گرافن باشند. به طور کلی، توزیع نسبتاً یکنواخت است ولی چند ناحیه با اختلاف سطح زیاد وجود دارد (این نشان‌دهنده‌ی خشن بودن سطح در برخی نقاط است). شکل 5b نمایانگر پروفایل خطی از خط افقی رسم شده بر روی تصویر دو بعدی شکل a (خط زرد رنگ) می‌باشد، مطابق شکل 5b وقتی یک خط از سطح انتخاب شده، تغییر ارتفاع به صورت نوسانات شدید ثبت شده است، در اینجا Gray Value متناظر با ارتفاع و Distance همان فاصله روی نمودار بر حسب پیکسل است. پیک‌های بلند و افت‌های سریع نشانه‌ی زبری سطح بالا و وجود ذرات برجسته است. تصویر 5c نیز تصویر سه بعدی سطح است که از طریق نرم افزار Image استخراج شده است، این تصویر به خوبی ناهمواری‌ها و قله‌های تیز را نشان

¹ Stretching

1 Pulse-echo methode

که حضور مقادیر اندک GQD با پراکندگی یکنواخت در مرز دانه‌ها، انتقال بار بین فاز TiB₂ و زمینه را بهبود داده و مانع تمرکز کرنش¹ و تنش می‌شود. به عبارتی بهبود مدول یانگ و رسیدن به بیشینه مقدار آن در 0.3 درصد وزنی، به دو دلیل رخ می‌دهد، نخست وجود فاز سخت TiB₂ با مدول بالا (حدود 570GPa) که نقش فاز تقویت کننده‌ی اصلی را دارد، و دوم پراکندگی یکنواخت مقادیر کم GQD در مرزهای بین TiB₂ و زمینه‌ی SiC. افزودن مقدار اندک نقاط کوانتومی گرافن در این ناحیه سبب می‌شود که پیوند بین TiB₂ و زمینه SiC تقویت شود، زیرا صفحات گرافنی کوانتومی دارای سطح ویژه بالا و گروه‌های عاملی اکسیژنی و کربنی هستند که پیوند بین فازهای را بهبود می‌دهند [31,32]. در چنین حالتی، انتقال تنش از زمینه به ذرات TiB₂ به صورت یکنواخت و کارآمد انجام می‌شود. به عبارت دیگر، در غیاب GQD یا در صورت پراکندگی غیر یکنواخت آن، در مرز بین TiB₂ و SiC اختلاف ضریب انبساط حرارتی و ناهمگنی مدول باعث می‌شود تنش‌های موضعی زیادی ایجاد شود. این تنش‌ها منجر به تمرکز کرنش در نواحی خاص شده و سبب کاهش مدول مؤثر و آغاز ریزترک‌های موضعی می‌شود. اما وقتی حتی مقدار کمی GQD به طور یکنواخت در فصل مشترک حضور دارد لایه‌های گرافنی نازک به عنوان پل‌های انتقال تنش² عمل می‌کنند، انرژی کرنش به صورت یکنواخت‌تری در سراسر فازها توزیع می‌شود و در نتیجه، ساختار ترکیب شده سفت‌تر و پایدارتر شده و مدول یانگ افزایش می‌یابد [33-36]. در مقادیر بالاتر (بیش از 0.3 درصد وزنی)، این تعادل به هم می‌خورد، زیرا ذرات گرافنی تجمع یافته و به جای بهبود پیوستگی، نواحی ضعیف بین فازهای ایجاد می‌کنند [37]. این پدیده موجب افزایش دوباره تمرکز تنش در اطراف کلوخه‌ها شده و کاهش مدول یانگ را به دنبال دارد. در بیش از مقدار بهینه، نوسان‌هایی دیده می‌شود ولی به صورت کلی روند نزولی است و در 2 درصد وزنی به حدود 334GPa کاهش می‌یابد. همانطور که بیان شد افت مدول در غلظت‌های بالاتر به علت تجمع GQD و کاهش پیوستگی فازهاست که مانع انتقال مؤثر تنش بین زمینه و ذرات تقویت کننده می‌شود.

3-4- تغییرات چقرمگی شکست و مدول یانگ بر حسب مقادیر متفاوت TiB₂ برای تعیین چقرمگی شکست نمونه‌ها از استاندارد ASTM C1421-10 استفاده شد. آماده‌سازی نمونه‌ها مشابه آماده‌سازی نمونه برای سختی سنجی است. با اعمال بار 0.5 KN به مدت 13 ثانیه به وسیله‌ی دستگاه سختی سنجی، تعداد سه اثر ویکرز بر هر نمونه اعمال شد. این اثر به وسیله‌ی نشانه‌گذار الماسی با سطح مقطع لوزی صورت گرفت. پس از ایجاد ترک در چهار گوشه محل نفوذ، با استفاده میکروسکوپ نوری با بزرگنمایی 400 برابر طول ترک شعاعی/ میانی (C) اندازه‌گیری شد و با استفاده از رابطه‌ی 2 مقدار چقرمگی شکست (KIC) نمونه‌ها محاسبه شد. A ثابتی است که به جنس ماده بستگی ندارد و مقدار آن 0.016 است، E مدول الاستیسیته ماده بر حسب N/m²، H سختی ویکرز بر حسب GPa، P نیروی اعمالی بر حسب N و C میانگین طول ترک از مرکز فرورونده بر حسب m است. در هر نمونه سه اثر اعمال شد و سپس میانگین آن‌ها به عنوان چقرمگی شکست نهایی گزارش شد.

$$KIC = A \times (P/C^{3/2}) \times (E/H)^{1/2} \quad (2)$$

اندازه‌گیری ضخامت نمونه، سرعت صوت (V) عبوری از نمونه از طریق رابطه 1 به دست می‌آید.

$$E = \rho v^2 \quad (1)$$

E مدول الاستیسیته بر حسب GPa، ρ چگالی نمونه بر حسب g/cm³، V سرعت صوت در نمونه بر حسب m/s² می‌باشد.

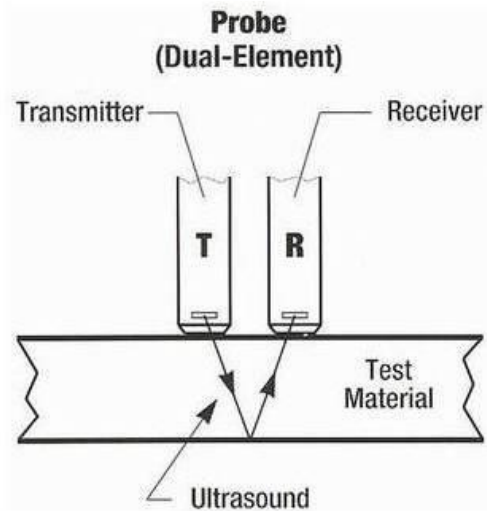


Fig. 6 Operating mechanism of ultrasonic thickness gauge

شکل 6 مکانیزم عملکرد دستگاه ضخامت سنج فراصوت

شکل 7 تغییرات میزان مدول یانگ را بر حسب مقادیر متفاوت TiB₂ نشان

می‌دهد.

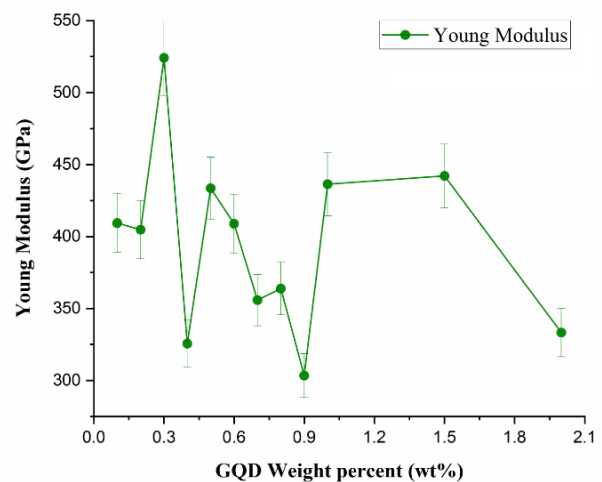


Fig. 7 Changes in Young's modulus depending on the GQD value

شکل 7 تغییرات مدول یانگ بر حسب مقدار GQD.

مطابق شکل 7 در ابتدای افزودن GQD (تا 0.3 درصد وزنی)، مدول یانگ به شدت افزایش یافته و از حدود 409GPa به 523.3GPa رسیده است. این افزایش معادل حدود 40 درصد بهبود در سفتی ماده است، دلیل آن این است

¹ Strain concentration

² Stress bridges

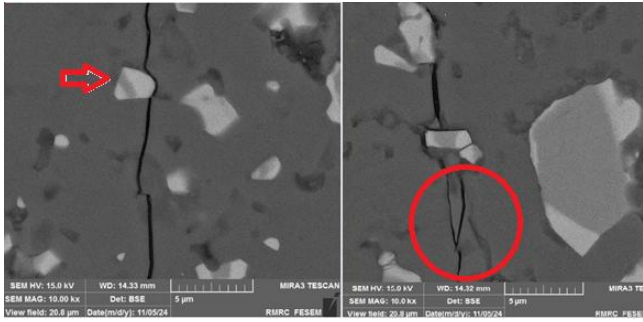


Fig.10 SEM images of the sample containing SiC=79.7wt%, TiB₂=20wt%, GQD=0.3wt%

شکل 10 تصاویر SEM نمونه‌ی حاوی SiC=79.7wt%, TiB₂=20wt%, GQD=0.3wt%

مطابق شکل 10، دو مکانیزم پل‌زنی¹ ترک و شاخه‌ای شدن² ترک، باعث از دست رفتن انرژی ترک اصلی شده و در نهایت موجب افزایش چقرمگی شکست کامپوزیت خواهد شد. این مکانیزم‌ها به این صورت عمل می‌کنند که وقتی ترک به سمت ذرات افزودنی یا فازهای متفاوت موجود در ساختار کامپوزیت منحرف می‌شود، مسیر ترک طولانی‌تر و پیچیده‌تر می‌شود. این باعث می‌شود انرژی شکست که برای ادامه‌ی حرکت ترک لازم است افزایش یابد، چون ترک دیگر مستقیم و کوتاه حرکت نمی‌کند. به زبان ساده‌تر ترک برای پیشروی مجبور است انرژی بیش‌تری مصرف کند، در نتیجه ماده چقرمگی بالاتری نشان می‌دهد. به علاوه، ایجاد ریزترک‌ها در مسیر ترک اصلی باعث پراکندگی انرژی و کاهش تمرکز تنش می‌شود [38,39].

3-6- تحلیل و نتیجه‌گیری

نتایج نشان می‌دهد که با افزایش درصد وزنی TiB₂ در کامپوزیت (با مقدار ثابت 0.3 درصد وزنی GQD) خواص مکانیکی ساختار به صورت غیر خطی تغییر می‌کنند، تمام سه ویژگی کلیدی سفتی، مدول یانگ و چقرمگی شکست همگام افزایش یافته و بیشینه‌ی خود را در 20 درصد وزنی TiB₂ نشان می‌دهند (مدول یانگ 526GPa و چقرمگی شکست $6.13 \text{MPa.m}^{1/2}$). تا این مقدار، توزیع یکنواخت ذرات TiB₂ و تعامل مناسب بین فازها منجر به بهبود انتقال بار، افزایش سفتی و فعال شدن مکانیزم‌های افزایش چقرمگی شکست مانند Crack deflection و Bridging شده است. افزایش بیش از 20 درصد وزنی موجب تجمع ذرات یا آگلومره شدن آن‌ها و همچنین ایجاد تخلخل موضعی شده که به کاهش یا نوسان خواص می‌انجامد.

4- مراجع

- [1] Liu, J., Li, Y., Cheng, C., Li, W., "Effect of TiB₂ content on microstructure and mechanical properties of SiC composite ceramics by solid-state spark plasma sintering", Journal of the Australian Ceramic Society, No.3, pp 971-978, 2024.
- [2] Mercurio Jr, S.R., "Effect of coprecipitation of sintering aids on the microstructure and grain boundary development of sintered silicon carbide", Rutgers The State University of New Jersey, School of Graduate Studies, 2011.
- [3] Omori, M., Takei, H., "Pressureless Sintering of SiC", J. Am. Ceram. Soc. 65 (n.d.) c92-c92, No.10, 2015.
- [4] Du, Y., Schuster, J. C., Seifert, H. J., Aldinger, F., "Experimental investigation and thermodynamic calculation of the titanium-

¹ Crack Bridging

² Crack Branching

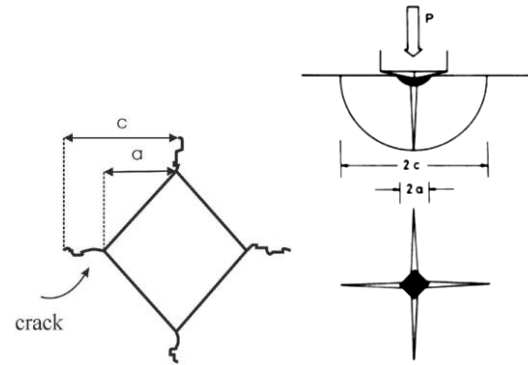


Fig. 8 Effect of loading the sample to determine fracture toughness

شکل 8 اثر بارگذاری نمونه جهت تعیین چقرمگی شکست [24]

شکل 9 تأثیر مقدار TiB₂ را بر چقرمگی شکست و مدول یانگ نشان می‌دهد. طبق نمودار، چقرمگی شکست و مدول یانگ در ابتدا نوسان نشان می‌دهند اما از مقدار 15 درصد وزنی به بعد روند افزایشی قوی را طی می‌کنند تا اینکه در 20 درصد وزنی TiB₂ بیشینه مقدار خود می‌رسند، در ادامه همانطور که انتظار می‌رفت روند کاهش خود را طی می‌کنند. طبق شکل، هر دو خاصیت تا 20 درصد وزنی به طور همزمان افزایش می‌یابند که این نشان از بهینه‌ترین نسبت TiB₂ برای استحکام و چقرمگی است. در بیش از این مقدار هر دو خاصیت روند کاهش خود را طی می‌کنند که نشانه‌ی اشباع فاز تقویتی و آغاز شکنندگی ساختار است. نقش GQD (در مقدار ثابت 0.3 درصد وزنی) کمک به توزیع تنش و جلوگیری از رشد خیلی سریع ترک، در کنار TiB₂ است.

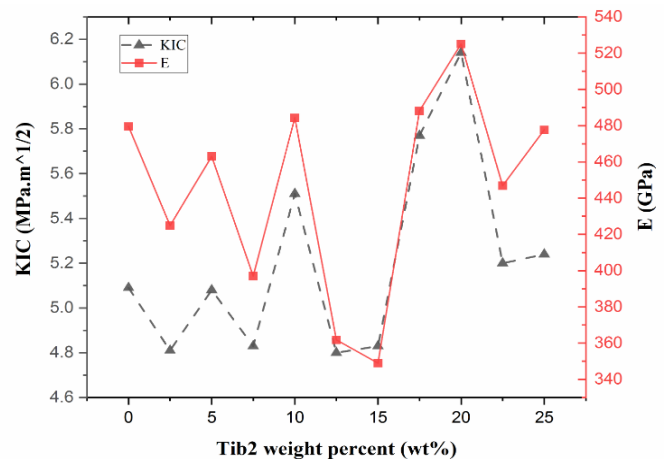


Fig. 9 Fracture toughness and Young's modulus of the composite depending on different amounts of TiB₂

شکل 9 مقدار چقرمگی شکست و مدول یانگ کامپوزیت بر حسب مقادیر متفاوت TiB₂

3-5- مکانیزم‌های افزایش چقرمگی شکست

شکل 10، تصاویر SEM نمونه‌ی حاوی SiC=79.7wt%, TiB₂=20wt%, GQD=0.3wt% را نشان می‌دهد.

- [25] Tani, Toshihiko., "Processing, microstructure and properties of in-situ reinforced SiC matrix composites." *Composites part A: Applied science and manufacturing*, No. 4, pp 419-423, 1999.
- [26] Omar, M. F., Ismail, A. K., Sumpono, I., Alim, E. A., Nawi, M. N., Mukri, M. A. R., Sakrani, S. "FTIR spectroscopy characterization of Si-C bonding in SiC thin film prepared at room temperature by conventional 13.56 MHz RF PECVD", *Malaysian Journal of Fundamental and Applied Sciences*, No. 8(4), 2012.
- [27] Krishnamurthy, S., "Analysis of SCS-6 silicon carbide fibers by Fourier transform infrared spectroscopy", *Journal of materials research*, No. 12.2, pp 329-331, 1997.
- [28] Barghout N, Kashyout AE, Ibrahim MA, El Nemr A, "Novel Synthesis of SiC-SiO₂ Nanotubes from Cinachyrella sp. and Its Improvement of the Corrosion Resistance of Low Carbon Steel in 3.5% NaCl Water Solution", *Journal of Materials Engineering and Performance*, No.32(23), pp 10857-76, 2023.
- [29] Colthup, Norman. "Introduction to infrared and Raman spectroscopy", Elsevier, 2012.
- [30] Popov, Oleksii, et al. "Influence of reduced graphene oxide and T. Tani, Processing., "microstructure and properties of in-situ reinforced SiC matrix composites", *Compos. Part A Appl*, No.30, pp 419-423, 1999.
- [31] Trikkaliotis, D. G., Christoforidis, A. K., Mitropoulos, A. C., Kyzas, G. Z., Graphene oxide synthesis,"properties and characterization techniques: a comprehensive review", *ChemEngineering*, No. 5(3), pp64, 2021.
- [32] Donato, K. Z., Tan, H. L., Marangoni, V. S., Martins, M. V., Ng, P. R., Costa, M. C., Castro Neto, A. H., "Graphene oxide classification and standardization", *Scientific Reports*, No. 13(1), pp 6064, 2023.
- [33] Kovalčíková, A., Tatarko, P., Sedlak, R., Medved', D., Chlup, Z., Múdra, E., & Dusza, J., "Mechanical and tribological properties of TiB₂-SiC and TiB₂-SiC-GNPs ceramic composites", *Journal of the European Ceramic Society*, No. 40(14), pp 4860-4871, 2020.
- [34] Ovid'Ko, I. A., "Metal-graphene nanocomposites with enhanced mechanical properties: a review", *Reviews on Advanced Materials Science*, No. 38, 2014.
- [35] Madhankumar, A., Anthony Xavior., "Graphene reinforced ceramic matrix composite (GRCMC)-state of the art", *Engineering Research Express* 6, No. 2, 2024.
- [36] Asl, M. S., Ahmadi, Z., Moghanlou, F. S., Vajdi, M., & Shokouhimehr, M., "Nanocharacterization of spark plasma sintered TiB₂-SiC-graphene composites", *Materials Characterization*, PP 189- 198, 2022.
- [37] Zeinedini A, Shokrieh MM. "Agglomeration phenomenon in graphene/polymer nanocomposites: Reasons, roles, and remedies", *Applied Physics Reviews*, 2024.
- [38] Zeinedini A, Shokrieh MM, Ebrahimi A. "The effect of agglomeration on the fracture toughness of CNTs-reinforced nanocomposites", *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, No.8 2018.
- [39] Zeinedini A., "Fracture toughness of graphene/polymer nanocomposites: well dispersion, agglomeration and toughening mechanisms", *Theoretical and Applied Fracture Mechanics*, No.13, 2024.
- silicon-carbon system", *Journal of the American Ceramic Society*, No. 83.1 ,2000.
- [5] Lee, S.K., Kim, C.H., "Effects of α -SiC versus β -SiC Starting Powders on Microstructure and Fracture Toughness of SiC Sintered with Al₂O₃-Y₂O₃ Additives", *J. Am. Ceram. Soc*, No.131, pp 1655-1658, 2014.
- [6] Kovalčíková, A., Tatarko, P., Sedlák, R., Medved', D., Chlup, Z., Múdra, E., Dusza, J., "Mechanical and tribological properties of TiB₂-SiC and TiB₂-SiC-GNPs ceramic composites", *J. Eur. Ceram. Soc*, pp 40,4860-4871, 2020.
- [7] Liu, J., Li, Y., Cheng, C., Li, W., & Qin, X., "Effect of temperature on the structure and mechanical properties of SiC-TiB₂ composite ceramics by solid-phase spark plasma sintering", *Ceramics International*, No. 48, pp 23151-23158, 2022.
- [8] Kheyria, L., Baharvandi, H. R., Ehsani, N., Yaghobizadeh, O., "Fabrication of SiC bodies by optimized gel-casting method", *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, No. 81, pp 225-232, 2019.
- [9] Kheyria, L., Baharvandi, H. R., Ehsani, N., Yaghobizadeh, O., "Fabrication and Properties of a Gel-Cast Dense Silicon Carbide Body", *Silicon*, No. 14.6, pp 2521-2532, 2022.
- [10] Vajdi, M., Sadegh Moghanlou, F., Nekahi, S., Ahmadi, Z., Motalebzadeh, A., Jafarzadeh, H., Shahedi Asl, M., "Role of graphene nano-platelets on thermal conductivity and microstructure of TiB₂-SiC ceramics", *Ceram. Int*, No. 46, pp 21775-21783, 2020.
- [11] Khodaei, M., Yaghobizadeh, O., Baharvandi, H.R., Dashti, A., "Effects of different sintering methods on the properties of SiC-TiC, SiC-TiB₂ composites", *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*, No. 70, pp 19-31, 2018.
- [12] Pereira dos Santos Tonello, K., Padovano, E., Badini, C., Biamino, S., Pavese, M., Fino, P., "Fabrication and characterization of laminated SiC composites reinforced with graphene nanoplatelets", *Mater. Sci. Eng*, No.659, pp158-164, 2016.
- [13] Nieto, A., Bisht, A., Lahiri, D., Zhang, C., Agarwal, A., "Graphene reinforced metal and ceramic matrix composites": a review, *Int. Mater. Rev*, No. 62, pp 241-302, 2017.
- [14] Kim, D.H., Kim, W.K., Woo, S.J., Wu, C., Kim, T.W., "Highly-reproducible nonvolatile memristive devices based on polyvinylpyrrolidone: Graphene quantum-dot nanocomposites", *Org. Electron*, No 17, 2017.
- [15] Bhatnagar, D., Kaur, I., Kumar, A., "Ultrasensitive cardiac troponin I antibody based nanohybrid sensor for rapid detection of human heart attack", *Int. J. Biol. Macromol*, 2017.
- [16] Gupta, S., Kaushal, A., Kumar, A., Kumar, D., "Ultrasensitive transglutaminase based nanosensor for early detection of celiac disease in human", *Int. J. Biol. Macromol*, pp 905-911, 2017.
- [17] Riedl, R., "Handbook of ceramic hard materials", Wiley-VCH Verlag GmbH, 2000.
- [18] Tanaka, H., Inomata, Y., "Normal sintering of Al-doped β -SiC", *J. Mater*, pp 315-317, 1985.
- [19] Kim, K.J., Eom, J.-H., Kim, Y.-W., Seo, W.-S., Lee, M.-J., Hwang, S.S., "Highly resistive SiC ceramics sintered with Al₂O₃- AlN-Y₂O₃ additions", *Ceram. Int*, pp 5343-5346, 2017.
- [20] Khodaei, M., Yaghobizadeh, O., Ehsani, N., Baharvandi, H.R., Dashti, A., "The effect of TiO₂ additive on sinterability and properties of SiC-Al₂O₃-Y₂O₃ composite system", *Ceram. Int*, pp 16535-16645, 2018.
- [21] Raju, K., Yoon, D.-H., "Sintering additives for SiC based on the reactivity: A review", *Ceram. Int*, pp 17947-17962, 2016.
- [22] Magnani, G., Sico, G., Brentari, A., Fabbri, P., "Solid-state pressureless sintering of silicon carbide below 2000°C", *J. Eur. Ceram. Soc*, pp 344095-4098, 2014.
- [23] Suri, A.K., Subramanian, C., Sonber, J.K., Murthy, T.S.R.C., "Synthesis and consolidation of boron carbide: a review", *Int. Mater*, No. 55, pp 4-40, 2010.
- [24] Liu, C.-Y., Tuan, W.-H., Chen, S.-C., "Ballistic performance of liquid-phase sintered silicon carbide", *Ceram. Int*, No. 39, pp 8253-8259, 2013.