

# Rozwój przemysłu maszynowego jest ściśle związany z ceramiką

## SŁOWA KLUCZOWE

ceramika lita, nakładanie powłok ceramicznych, przemysł maszynowy.

## KEY WORDS

solid ceramics, ceramic coating, machine industry.

## Artur Rusowicz\*

artur.rusowicz@pw.edu.pl

\* Wydział Mechaniczny Energetyki i Lotnictwa, Politechnika Warszawska

## STRESZCZENIE

Ceramika, laikowi kojarzy się z wyrobami z wypalanej gliny. Natomiast materiały ceramiczne obejmują sobą bardzo szeroką grupę związków chemicznych, a ich zastosowanie jest bardzo szerokie. Zarówno w postaci ceramiki litej jak i powłok ceramicznych. W obecnych czasach, przemysł maszynowy trudno sobie wyobrazić bez ceramiki, choć jeszcze niedawno kojarzony był tylko i wyłącznie z materiałami metalicznymi. Powłoki ceramiczne polepszają jakość maszyn użytkowych, ale także narzędzi tnących. W artykule przedstawiono wkład ceramiki w rozwój przemysłu maszynowego.

## SUMMARY

Ceramics, for laymen, associate them with fired clay products. On the other hand, ceramic materials include a very wide group of chemical compounds, and their application is very wide. Both in the form of solid ceramics and ceramic coatings. Nowadays it is difficult to imagine the machine industry without ceramics, although until recently it was associated only with metallic materials. Ceramic coatings improve the quality of utility machines, but also of cutting tools. The article presents the contribution of ceramics to the development of the machine industry. -

## Wstęp

Materiały ceramiczne pojawiły się ok. 14000 lat p.n.e., a więc wcześniej niż brąz i żelazo. Początkowo w postaci uformowanych z gliny wyrobów, nie wypalanych. Proces wypalania, mający na celu utwardzenie materiału został poznany kilka tysięcy lat później. Tego typu ceramikę wypalaną można potraktować jako pierwszą generację materiałów ceramicznych, która zresztą stosowana jest do dnia dzisiejszego. Przełom w dziedzinie materiałów ceramicznych stanowi wytworzenie w 1892 roku i opatentowanie w 1893 przez E.G. Achesona ceramiki syntetycznej. Uzyskał on węglík krzemu (SiC) dając początek nowym materiałom ceramicznym i technologiom, w tej dziedzinie uzyskując 70 patentów. Następował stopniowy rozwój technologii i materiałów ceramicznych, nazywanych ceramiką II generacji. Początki zastosowania ceramiki z surowców syntetycznych sięgają początku lat 40-tych XX wieku. Zastosowano ceramikę (korund) do rezonatorów w urządzeniach radarowych i do kondensatorów w urządzeniach radiowych. W latach 60-tych nastąpił rozwój związany z rozwojem technologii ceramicznych na potrzeby przemysłu kosmicznego, lotniczego i zbrojeniowego. Stosowano wówczas ceramikę tlenkową: tlenek glinu  $Al_2O_3$ , cyrkonu  $ZrO_2$ , tytanu  $TiO_2$  itd. Ceramika ta posiada atrakcyjne własności użytkowe takie jak wysoka twardość, odporność chemiczna i termiczna przy jej niskiej gęstości. Słabością jej jest natomiast niska odporność na kruche pęknięcie i słaba wytrzymałość na rozciąganie. Krucho pęknięcie opisywane jest za pomocą współczynnika  $K_{1C}$ , który dla stali konstrukcyjnej wynosi  $50 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ , a dla ceramiki tlenkowej  $4-6 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ . Odpowiednio wytrzymałość na rozciąganie wynosi dla stali  $200-1400 \text{ MPa}$ , a ceramiki  $250-400 \text{ MPa}$  [5]. W związku z tymi słabościami w latach 70-tych i 80-tych XX wieku rozpoczęto poszukiwania nowych materiałów ceramicznych. Z teoretycznych rozważań nad budową związków chemicznych zainteresowano się materiałami ceramicznymi beztlenkowymi: węglíkami, azotkami, borkami i krzemkami. W latach

90-tych XX wieku trwały intensywne prace nad otrzymaniem azotku węgla, który powinien posiadać twardość wyższą od diamentu. Nowe ceramiczne materiały beztlenkowe posiadają lepsze własności od tlenkowych: współczynnik  $K_{1C}$  wynosi  $5-10 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$  a wytrzymałość na rozciąganie  $600-1500 \text{ MPa}$ .

W XIX wieku materiały ceramiczne podzielono na cztery rodzaje: fajans, wyroby budowlane, kamionkę i porcelanę. Następnie próbowano dokonać podziału ceramiki pod kątem wykorzystania technicznego, wiążąc również aspekty struktury wyrobu. Obecnie materiały ceramiczne można podzielić ze względu na ich budowę na:

- ceramikę krzemianową,
- ceramikę tlenkową,
- ceramikę beztlenkową,
- kompozyty ceramiczne.

Drugi podział obejmuje zastosowanie ceramiki w następujących dziedzinach: elektrotechnika, elektronika, energetyka, budowa maszyn, obróbka materiałów, inżynieria chemiczna i procesowa, optyka, medycyna.

Ceramika krzemianowa stanowi „tradycyjną” grupę materiałów pochodzenia naturalnego. Jest szeroko wykorzystywana w budownictwie, inżynierii sanitarnej itd. Natomiast następne materiały ceramiczne tlenkowe, beztlenkowe i kompozyty stanowią grupę „nowoczesnych” materiałów syntetycznych. W skład ceramiki tlenkowej wchodzi zarówno proste, jednoskładnikowe tlenki jak i tlen złożone wieloskładnikowe. Tlenki proste są to najczęściej tlenki metali np.:  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Cr_2O_3$  itd. Ceramikę beztlenkową tworzą następujące grupy związków:

- węgliki:  $NiC$ ,  $SiC$ ,  $TiC$ ,  $WC$ ,  $W_2C$ ,  $ZrC$ ,  $Cr_2C_3$ ,  $VC$ ,  $Mo_2C$ ;
- azotki:  $Si_3N_4$ ,  $BrN_2$ ,  $TiN$ ,  $AlN$ ,  $ZrN$ ;
- krzemki:  $MoSi_2$ ,  $PtSi$ ,  $IrSi$ ;
- siarczki:  $PbS$ ,  $Ag_2S$ ,  $CdS$ ,  $Ti_2S$ ;
- borki:  $ZrB_2$ ,  $TiB_2$ ,  $Mo_2B$ ,  $WB_2$ ,  $CrB_2$ .

Kompozyty stanowią grupę materiałów zawierających elementy materiałów ceramicznych i innych grup materiałów np. metalicznych (tzw. cermetali). Kompozyty powinny charakteryzować się następującymi właściwościami:

- otrzymane w procesach technologicznych, a nie naturalnych,
- połączenie co najmniej dwóch różnych pod względem chemicznym związków z wyraźną granicą podziału między składnikami,
- składniki tworzą odpowiednie, celowe rozmieszczenie w objętości kompozytu
- kompozyt posiada inne właściwości niż każdy z jego składników. Przykładowe materiały kompozytowe:

Ni+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cu+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al+ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ni+ ZrO<sub>2</sub>, Ni+TiC.

### Właściwości materiałów ceramicznych

Materiały ceramiczne charakteryzują się atrakcyjnymi właściwościami z punktu widzenia zastosowania w technice. W zależności od wyboru materiału cechami pożądanymi są:

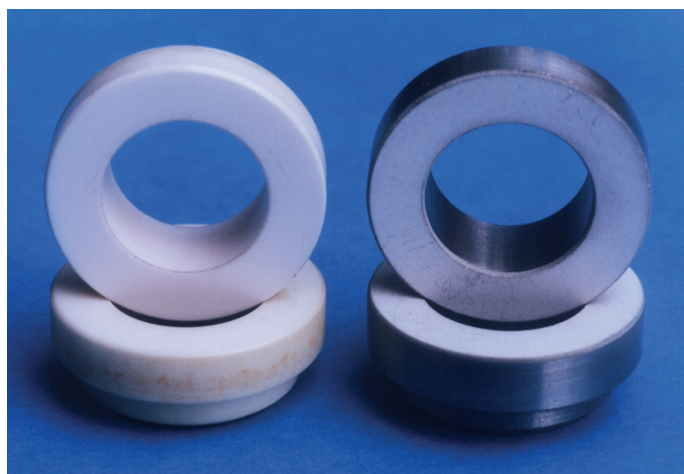
- duża twardość,
- wysoka temperatura pracy,
- mechaniczna odporność w wysokich temperaturach,
- odporność na ścieranie,
- odporność na korozję,
- odporność chemiczna,
- odporność na pełzanie,
- izolacyjność cieplna,
- wysoka odporność radiacyjna,
- optyczna przezroczystość,
- zdefiniowana przenikalność magnetyczna,
- zdefiniowana piezoelektryczność,
- trwałość kształtów,
- niska gęstość.

Tak atrakcyjne właściwości wymagają jednak odpowiedniego przygotowania materiału wyjściowego do produkcji elementów ceramicznych. Do wytwarzania powłok o pożądanym własnościach stosuje się najczęściej materiały proszkowe od których wymaga się odpowiedniej czystości oraz odpowiedniej granulacji. Po wykonaniu części maszyn wymagane są również specjalne metody obróbki mające na celu zapewnienie wysokiej dokładności wymiarowo-kształtowej, ze zwróceniem często uwagi na jakość powierzchni.

W tabelach 1 i 2 przedstawiono orientacyjne właściwości materiałów ceramicznych, a na rysunku 1 zaprezentowano typowy produkt wykorzystujący ceramikę.

W budowie aparatury przemysłowej wykorzystywane są przede wszystkim następujące własności:

- odporność mechaniczna: uszczelniacze mechaniczne, przewodnice, części armatury, kierownice, wirniki, dysze, wały, nurniki do pomp, mieszadła, pierścienie ślizgowe, przewodnice nici, drutów, rolki transporterów, wykładziny młynów, koła pasowe, nożyce do kęsisk i elektro-rolki w hutnictwie, wały do pras (np. przemysł papierniczy), narzędzia skrawające;
- bariery cieplne: osłony ablacyjne, izolacje termiczne (np. termopar), komory spalania, komory reaktorów, wirniki, łopatki, części termoodporne wymienników ciepła;
- bariery elektryczne: powierzchnie elektrod, komory reaktorów;
- funkcje chemiczne: podłoża pod katalizatory (np. platynowe), bądź powłoki pełniące rolę katalizatorów (np. przy obniżaniu zawartości zanieczyszczeń w spalinach), powłoki antykorozyjne;
- optyczne: materiały laserowe, lampy, świetlówki, systemy ekranowe, elementy optyczne pamięci;
- biologiczne: implanty zębów, stawów, kości, endoprotezy itd.



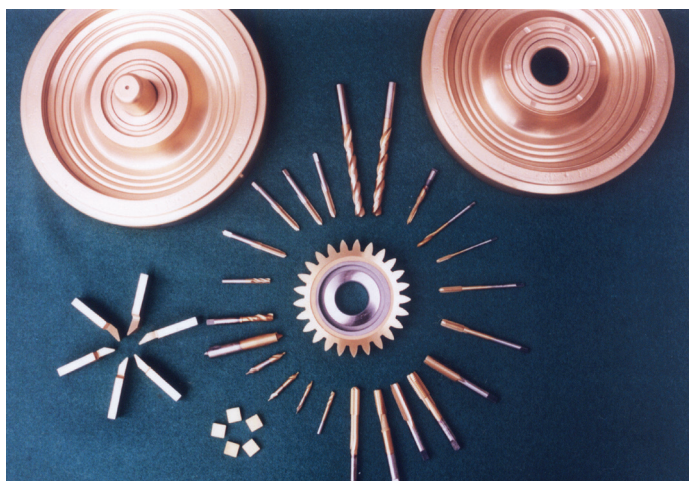
Fot. 1. Pierścienie uszczelniające do pomp wirowych wykonane z ceramiki litej i powłoki ceramicznej natryskiwanej plazmowo na korpus ze stali austenitycznej

Tabela 1. Właściwości niektórych tlenkowych materiałów ceramicznych

Właściwość	Jednostka	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> TiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	MgO
Gęstość	g/cm <sup>3</sup>	3,9-4,0	3,0-3,65	3,9-4,25	3,48-3,58
Twardość Vickersa	HV <sub>0,5</sub>	1700-2000	---	---	700
Wytrzymałość na zginanie $\sigma_b$	MPa	280-400	30-60	130-160	180-300
Wytrzymałość na ściskanie $\sigma_c$	MPa	2200-4000	---	245	1100
Moduł Younga E	GPa	300-420	13-30	230-290	250-320
Krytyczny współczynnik intensywności naprężeń $K_{1c}$	MPa·m <sup>1/2</sup>	4,2-6,0	0,6	---	5
Temperatura topnienia T <sub>i</sub>	K	2320	2130	2140	2890
Maksymalna temperatura pracy T <sub>max</sub>	K	1770	1220	---	2370
Współczynnik przewodzenia ciepła	W/m·K	29-30	1,4-2,5	2,4	13,8-36
Współczynnik rozszerzalności liniowej (293-700K)	10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	7,4-7,6	0,8-1,8	7-9	8-11
Oporność na wstrząsy cieplne	-	średnia	b. dobra	średnia	średnia
Wytrzymałość dielektryczna	kV/mm	10-30	---	10-20	---

Tabela 2. Właściwości niektórych beztlenowych materiałów ceramicznych

Właściwość	Jednostka	SiC	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	B <sub>4</sub> C	TiB <sub>2</sub>
Gęstość	g/cm <sup>3</sup>	3,0-3,2	3,2-3,3	2,5	4,5
Twardość Vickersa	HV <sub>0,5</sub>	2500	1600	3500	-
Wytrzymałość na zginanie $\sigma_b$	MPa	400-700	600-1200	400-450	350-575
Wytrzymałość na ściskanie $\sigma_c$	MPa	2000	2500-3000	2850	670
Moduł Younga E	GPa	380-450	280-325	450-470	510-575
Krytyczny współczynnik intensywności naprężeń $K_{1c}$	MPa · m <sup>1/2</sup>	3,5-5,5	5,0-10,0	2,9-3,7	4,8-7,0
Temperatura topnienia T <sub>t</sub>	K	2520	2170	2750	3250
Maksymalna temperatura pracy T <sub>max</sub>	K	1920	1670	970	1570
Ciepło właściwe	kJ/kgK	0,6	0,7	0,95	-
Współczynnik przewodzenia ciepła	W/m·K	70-110	20-40	28-67	25
Współczynnik rozszerzalności liniowej (293-700K)	10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	3,5	2,1-3,2	2,6-5,0	2,5
Oporność na wstrząsy cieplne	-	dobra	b.dobra	dobra	średnia
Rezystywność	Ω·cm	10 <sup>3</sup> -10 <sup>3</sup>	10 <sup>12</sup> -10 <sup>13</sup>	10	10 <sup>6</sup>



Fot. 2. Powłoki z TiN na narzędziach skrawających otrzymane w procesie PVD

### Technologia wytwarzania powłok ceramicznych

Dynamiczny rozwój techniki pociąga za sobą potrzebę stosowania materiałów o podwyższonych własnościach. Dotyczy to własności mechanicznych, odporności na korozję i erozję, ścieranie oraz jako bariery cieplne i elektryczne. Podwyższone wymagania stawiane materiałom można uzyskać poprzez nanoszenie warstw o oczekiwanych własnościach na stałe nisko- i średniostopowe. Istnieje wiele metod uszlachetniania materiału wyjściowego. W pracy omówiono natryskiwanie plazmowe. Jest to technologia, która została wdrożona w latach 60-tych XX wieku na potrzeby przemysłu kosmicznego. Od tamtego czasu rozwija się bardzo intensywnie we wszystkich gałęziach przemysłu maszynowego.

### Chemiczne osadzanie z fazy gazowej - CVD

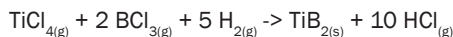
Chemiczne osadzanie z fazy gazowej (CVD – Chemical Vapour Deposition) jest procesem polegającym na prowadzeniu reakcji chemicznej substratów gazowych na powierzchni podłoża lub w jego sąsiedztwie. W wyniku reakcji powstaje produkt w fazie stałej osadzany na podłożu oraz uboczne produkty gazowe. Proces może być wspomagany przez zastosowanie różnych postaci energii i prowadzony przy różnych ciśnieniach:

- przy atmosferycznym (APCVD – Atmospheric Pressure CVD,
- przy obniżonym (LPCVD - Low Pressure CVD).

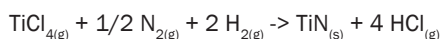
W wyniku przeprowadzanych reakcji otrzymuje się powłoki o niskiej porowatości i grubościach do 50 μm. Urządzenia do CVD składają się głównie z trzech podstawowych zespołów: systemu doprowadzania gazowych substratów, reaktora (komory z systemem ogrzewania) oraz systemu odprowadzania gazowych produktów.

Przykładowe reakcje tworzenia powłok metodą CVD:

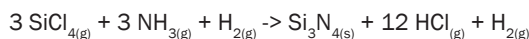
- w temperaturze 800 – 1100°C i przy ciśnieniu do 10<sup>5</sup> Pa



- w temperaturze 900 – 1200°C i przy ciśnieniu do 105 Pa

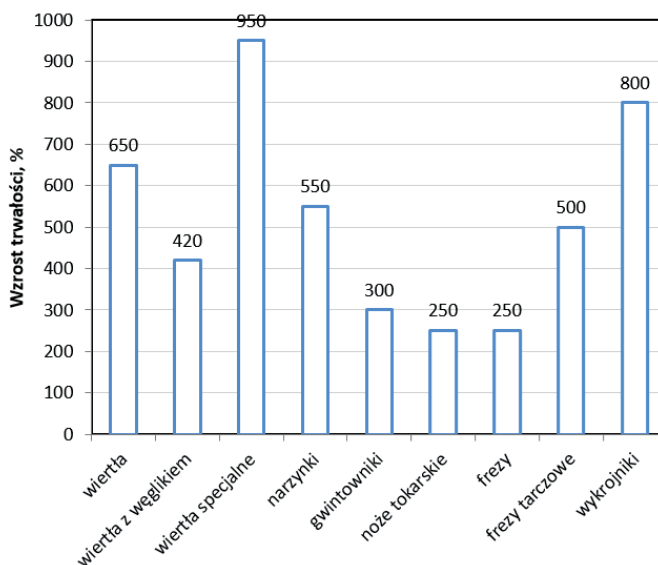


- w temperaturze 1100 – 1400°C



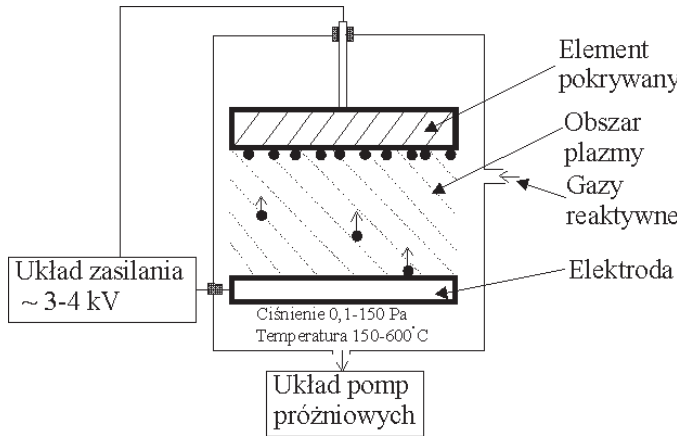
Na rysunku 4 zaprezentowano orientacyjny wzrost trwałości narzędzi skrawających dzięki zastosowaniu powłok ceramicznych otrzymanych metodami CVD.

Fizyczne osadzanie z fazy gazowej - PVD



Rys. 4. Wzrost trwałości narzędzi skrawających poprzez zastosowanie powłok ceramicznych otrzymywanych metodą CVD.

Fizyczne osadzanie z fazy gazowej (PVD – Physical Vapour Deposition) polega na transporcie atomów z targetu, który jest źródłem materiału powłokowego na powierzchnię przedmiotu pokrywającego. Proces PVD nie wymaga zastosowania wysokiej temperatury podłoża ( $200\div 500^{\circ}\text{C}$ ). Istnieje szereg odmian metod PVD. Duża różnorodność powoduje brak jednolitego nazewnictwa. Metody te realizowane są przy różnych parametrach pracy (temperatura  $30\div 500^{\circ}\text{C}$ , ciśnienie  $0,1\div 100\text{ Pa}$ , napięcie przyspieszające  $0,5\div 5\text{ kV}$ , szybkość osadzania powłoki w granicach  $0,01\div 75\text{ }\mu\text{m}/\text{min}$ ). Metody PVD stosowane są głównie przy pokrywaniu narzędzi skrawających. Pokrywa się nimi również precyzyjne części maszyn o wysokiej tolerancji, np. łożyska, walce. Uproszczony schemat procesu przedstawiono na rys. 5, a stan powierzchni na rys. 6.

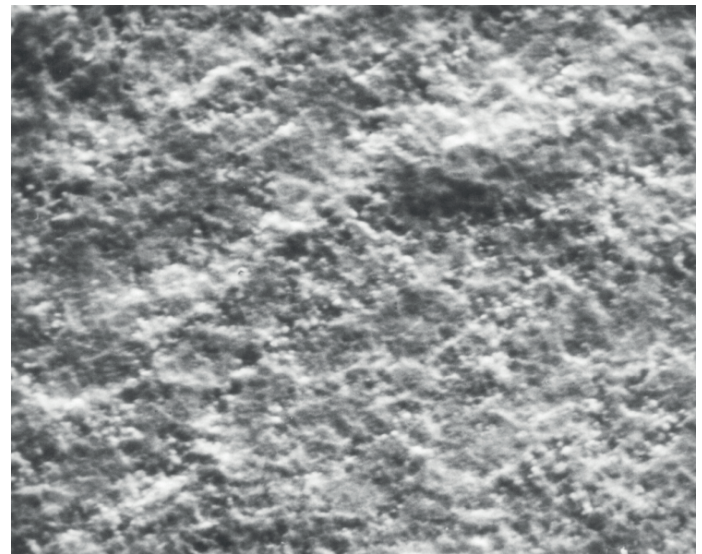


Rys. 5. Uproszczony schemat procesu PVD

### Proces natryskiwania plazmowego

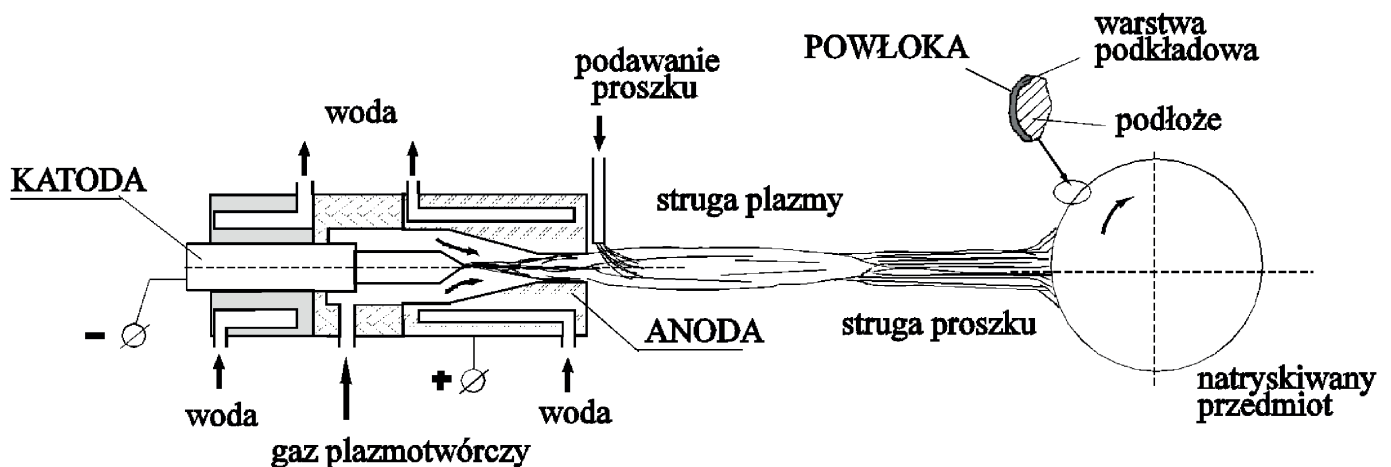
Natryskiwanie plazmowe polega na stapianiu ciepłem łuku plazmowego materiału tworzącego powłokę podawanego w postaci proszku lub druty i przyspieszaniu roztopionych cząstek w strudze plazmy (temperatury do  $20000\text{ K}$ ). Natryskiwanie powłok plazmą niskotemperaturową (do  $20000\text{ K}$ ) może być realizowane następującymi metodami:

- w ciśnieniu atmosferycznym (APS- Atmospheric Plasma Spraying);
- w obniżonym ciśnieniu lub próżni (LPPS – Low Pressure Plasma Spraying lub VPS – Vacuum Plasma Spraying);
- w atmosferze kontrolowanej (ATC– Atmosphere Controlled Plasma Spraying ).



Fot. 6. Powierzchnia powłoki z TiN (powiększenie  $1000\times$ ) otrzymanej metodą PVD

Wybór metody jest ściśle związany z własnościami powłoki jak i materiału proszkowego ją tworzącego. Dla zilustrowania uwarunkowań w jakich działa plazmotron i jak powstaje natryskiwana powłoka na rys. 7 przedstawiono schematycznie gniazdo technologiczne, wraz z niezbędnym wyposażeniem, do realizacji procesu natryskiwania plazmowego. Doprowadzenie mocy (do  $200\text{ kW}$ ) realizowane jest za pomocą źródła prądu stałego przystosowanego do współpracy z odbiornikiem o małej oporności  $0,1\ \Omega$ . Stosowano do tego celu przetwornice spawalnicze, przetworniki transduktorowe, przetworniki tyrystorowe, a obecnie przetworniki falowe. Ogólnym wymogiem stawianym zasilaczom jest konieczność stabilnego utrzymywania zadawanego prądu, a spadek napięcia na zaciskach plazmotronu, zmieniający się zależnie od składu i ilości gazu plazmotwórczego, a także od cech konstrukcyjnych powinien być utrzymywany przy możliwie wysokim współczynniku przekazu mocy. Jako gazu plazmotwórczego używa się dostarczonych w butlach gazów (argon, hel, azot i wodór jako gaz dodatkowy). Najczęściej używanym gazem plazmotwórczym jest mieszanina argonu ( $40\text{ do }50\text{ l}/\text{min}$ ) z wodorem o udziale objętościowym do  $20\%$ . Niekiedy używa się helu i azotu lub ich mieszanin z argonem. Z butli gazy pobierane są przez reduktory i kierowane poprzez urządzenia pomiarowo kontrolne do plazmotronu. Dopływający do plazmotronu strumień gazu plazmotwórczego powinien być stabilny co do strumienia i jednorodny co do składu.



Rys. 7. Szczegółowy schemat konstrukcyjno-przebiegowy plazmotronu do natryskiwania, ilustrujący przepływ gazu i ziaren oraz tworzenie się powłoki (na wałku).

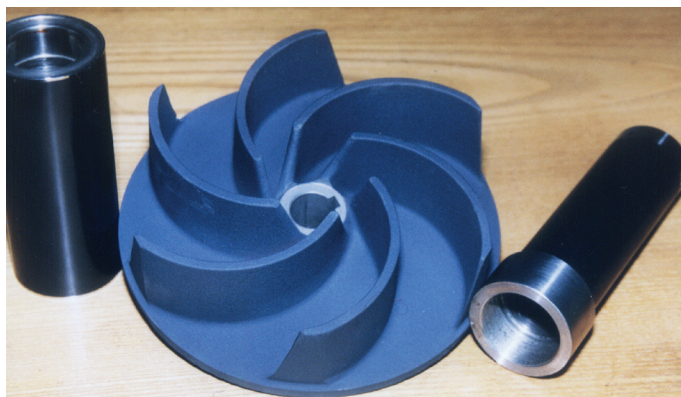
Proszek o granulacji od 10  $\mu\text{m}$  do 50  $\mu\text{m}$  jest podawany, przy pomocy dozowników proszków, o strumieniu masowym 30 do 60 g/min., zależnie od ciężaru właściwego. Wymagane jest aby strumień proszku unoszony argonem był stały w czasie, dopuszczalne odchylenia nie powinny przekraczać  $\pm 5\%$ .

Chłodzenie wodą elektrod plazmotronu może być prowadzone w układzie otwartym, chociaż obecnie stosowany jest powszechnie zamknięty, wyposażony w urządzenia chłodnicze, wymienniki ciepła i inną konieczną aparaturę oraz osprzęt. Dla zwiększenia intensywności chłodzenia elektrod stosuje się ciśnienie 1,5 MPa, które pozwala uzyskać strumień wody  $\sim 23$  l/min. Chłodzenie elementu natrykiwanego jest realizowane za pomocą nadmuchu sprężonego powietrza, dla utrzymania temperatury jego powierzchni poniżej  $100^\circ\text{C}$ . Powietrze to wymaga wstępnego odwodnienia i odolejenia.

W procesie natrykiwania powierzchni i plazmotron przemieszczają się względem siebie z prędkością 0,1 do 0,2 m/sek. W tym celu stosuje się odpowiednie napędy, manipulatory i roboty przemysłowe.

### Podsumowanie

Współczesny przemysł maszynowy nie jest w stanie obejść się bez ceramiki. Jest ona wykorzystywana do poprawy własności i poprawy trwałości wszelakich materiałów. Ceramikę wykorzystuje się do budowy łożysk, wszelakiego rodzaju wałów, elementów pomp, elementów turbin gazowych, w przemyśle kosmicznym itd. Przewiduje się, że wiek XXI przyczyni się do jeszcze dynamiczniejszego rozwoju ceramiki w przemyśle.



Fot. 8. Elementy pomp z powłokami natrykiwanymi plazmowo

### LITERATURA

- [1] Ocoźo K.E.: Kształtowanie ceramicznych materiałów technicznych, Oficyna Wydawnicza Politechniki Rzeszowskiej, Rzeszów 1996,
- [2] Materiały Seminarium naukowo-technicznego pt: Nowoczesne materiały i technologie natrykiwania cieplnego, ich zastosowanie w przemyśle energetycznym, maszynowym i chemicznym. Katowice 14.11.1996.
- [3] Klimpel A.: Technologie napawania i natrykiwania cieplnego, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 1999,
- [4] PEROŃCZYK J., RUSOWICZ A., STEFKO A.: Regeneracja części maszyn poprzez natrykiwanie plazmowe powłok ceramicznych. Konferencja „Regeneracja'98”, Bydgoszcz 1998.
- [5] BRODOWICZ K., MIKOŚ M., RUSOWICZ A.: Opracowanie podstaw technologii wytwarzania warstw z azotków metodą natrykiwania plazmowego. Prace Naukowe PW Inżynieria Materiałowa z.3 1995.
- [6] BRODOWICZ K., RUSOWICZ A. i in.: Badanie przydatności powłok natrykiwanych plazmowo z azotku krzemu uzyskanego z przeprowadzonej syntezy. Prace Naukowe PW Inżynieria Materiałowa z.6 1997.
- [7] Morel S.: Powłoki natrykiwane cieplnie. Wyd. Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa 1997,
- [8] Tkaczyk S.: Powłoki ochronne, Wyd. Politechniki Śląskiej, Gliwice 1994,
- [9] Podsiadło S.: Azotki, WNT, Warszawa 1991
- [10] Pazhouhanfar Y, Delbari S.A., et al.: Characterization of spark plasma sintered TiC-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2020, 105444,
- [11] Sun J., Zhao J., et al.: Determination of microstructure and mechanical properties of VC/Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> reinforced functionally graded WC-TiC-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> micro-nano composite tool materials via two-step sintering, Journal of Alloys and Compounds 709 (2017) 197-205.
- [12] Zhang Y., Yu X., et al.: Microstructure evolution and high-temperature mechanical properties of porous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics prepared by SHS with a small amount of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> addition, Ceramics International (2020).
- [13] Sivkov A., Rakhmatullin I, et al.: Boron carbide B<sub>4</sub>C ceramics with enhanced physico-mechanical properties sintered from multimodal powder of plasma dynamic synthesis, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 78 (2019) 85-91.
- [14] Sekar K., Vasanthakumar P.: Mechanical properties of Al-Cu alloy metal matrix composite reinforced with B<sub>4</sub>C, Graphite and Wear Rate Modeling by Taguchi Method, Materials Today: Proceedings 18, Part 7 (2019) 3150-3159.
- [15] Hu L., Chen D., et al.: Microstructure characterization and mechanical properties of (TiC-TiB<sub>2</sub>)-Ni/TiAl/Ti functionally gradient materials prepared by FAPAS, Journal of Alloys and Compounds 636 (2015) 298-303.
- [16] Liu Y., Luo F., et al.: Enhanced mechanical, dielectric and microwave absorption properties of cordierite based ceramics by adding Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> powders, Journal of Alloys and Compounds 619 (2015) 854-860.
- [17] Herrmann M., Sempf K., et al.: Electrochemical corrosion of silicon-infiltrated silicon carbide ceramics in aqueous solutions, Ceramics International 41, Issue 3, Part B (2015) 4422-4429.
- [18] Qi Q., Liu Y., et al.: The adjustment of microstructure and properties of TiC/NiCr composites by Mo addition applied for intermediate-temperature solid oxide fuel cell interconnects, Journal of Alloys and Compounds 678 (2016) 375-382.
- [19] Hao Y, Liu J., et al.: Rapid preparation of TiC reinforced Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V based composites by carburizing method through spark plasma sintering technique, Materials & Design (1980-2015) 65 (2015) 94-97.
- [20] Mishra S.K., Sherbakov V.A., In-situ synthesis of Ti-Si-C fine grained composite with different amount of TiC: Microstructure and mechanical properties, International Journal of Refractory Metals and Hard Materials 59 (2016) 19-25.