

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук

На правах рукописи



Лысенков Антон Сергеевич

Конструкционная керамика на основе нитрида кремния с добавкой
алюминатов кальция.

Специальность - 05.17.11 Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени кандидата технических наук

Научный руководитель: д.х.н. Каргин Юрий Федорович

Москва - 2014

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	4
1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ.....	11
1.1. Порошки нитрида кремния.....	11
1.1.1. Кристаллическая структура и свойства нитрида кремния	11
1.1.2. Методы получения порошков нитрида кремния.....	19
1.2. Керамика на основе нитрида кремния.....	23
1.2.1. Методы изготовления керамики на основе нитрида кремния.....	23
1.2.2. α - β фазовый переход и уплотнение Si_3N_4	25
1.2.3. Спекорящие добавки, используемые для получения керамики из нитрида кремния	28
1.2.4. Особенности формирования микроструктуры керамики Si_3N_4 и ее влияние на физико-механические характеристики.....	38
1.2.5. Области применения керамики на основе нитрида кремния.....	51
1.3. Выводы по обзору литературы.....	56
2. Материалы и методы исследования	61
2.1. Методы исследования.....	61
2.1.1. Гранулометрический анализ.....	61
2.1.2. Петрографические исследования	61
2.1.3. Дифференциально - термический анализ (ДТА).....	62
2.1.4. Исследование процесса линейной усадки при спекании	64
2.1.5. Рентгенофазовый анализ.....	65
2.1.6. Электронно-микроскопические исследования (СЭМ).....	65
2.1.7. Определение плотности образцов	66
2.1.8. Определение механической прочности образцов.....	67
2.1.9. Измерение микротвёрдости.....	68
2.1.10. Измельчение и смешение порошков.....	69
2.1.11. Методы обжига керамики.....	70
2.1.12. Масс-спектрометрический анализ.....	72

2.2. Характеристики исходных материалов.....	74
2.2.1. Нитрид кремния.....	74
2.2.2. Нитрид алюминия.....	76
2.2.3. Элементарный кремний.....	78
2.2.4. Синтез добавки эвтектического состава в системе CaO-Al ₂ O ₃	78
3. Получение керамики методом горячего прессования.....	81
3.1. Выбор режима обжига.....	81
3.2. Микроструктура и свойства керамики на основе СВС порошка нитрида кремния с добавкой CaO-Al ₂ O ₃ , полученной методом горячего прессования.....	89
3.3. Микроструктура и свойства керамики на основе СВС порошка нитрида кремния с добавками CaO-Al ₂ O ₃ и AlN, полученной методом горячего прессования.....	99
4. Получение керамики методом обжига в СВС-реакторе.....	108
4.1. Формование заготовок.....	108
4.2. Обжиг в СВС реакторе низкого давления.....	110
4.3. Микроструктура и свойства керамики на основе СВС порошка нитрида кремния с добавкой CaO-Al ₂ O ₃ , полученная методом обжига в СВС-реакторе низкого давления.....	112
4.4. Обжиг в СВС реакторе высокого давления.....	117
4.5. Микроструктура и свойства керамики на основе СВС порошка нитрида кремния с добавкой CaO-Al ₂ O ₃ , полученная методом обжига в СВС-реакторе высокого давления.....	117
Выводы.....	119
Список литературы.....	121

Введение

Создание новых технических объектов, как правило, сопровождается появлением потребностей в новых, в том числе конструкционных материалах. Так в последние сорок лет потребности промышленности привели к тому, что в развитых странах начали разрабатываться и широко внедряться практически во всех технических отраслях новые керамические конструкционные материалы на основе нитрида и карбида кремния [1, 2]. Исследования показали, что указанные материалы по комплексу свойств значительно превосходят другие типы керамических материалов [3]. Нитрид и карбид кремния и материалы на их основе обладают высокой рабочей температурой до 1400-1750°C, износостойкостью, химической инертностью, повышенной (особенно нитрид кремния) прочностью и трещиностойкостью [4]. Поэтому появление указанных материалов позволило поставить вопрос о замене металлических изделий керамическими для работы в экстремальных термомеханических условиях, например, в горячей зоне газотурбинных и поршневых двигателей. В настоящее время в развитых странах проводятся исследования, направленные на использование изделий из нитрида и карбида кремния практически во всех отраслях промышленности. Они уже нашли широкое применение в аэрокосмической, металлургической, химической, электронной и других отраслях промышленности [5, 6].

Из материалов на основе нитрида кремния изготавливаются клапаны двигателей внутреннего сгорания, роторы турбонаддува, запорная арматура, подшипники, режущий инструмент, уплотнители и другие изделия [7-11].

В то же время, в развитых странах продолжают интенсивные исследования, направленные на дальнейшее совершенствование материалов с целью оптимизации механизмов формирования фазового состава и микроструктуры монокристаллической керамики, создания композиционных структур и т. д.

Среди различных вариантов технологий изготовления плотных материалов

из нитрида кремния технология горячего шликерного литья под давлением и последующего спекания выгодно отличается возможностью обеспечения массового производства сложнопрофильных изделий с высокими физико-механическими характеристиками, изотропной структурой, минимальной механической обработкой.

Нитрид кремния, как вещество с ковалентными связями для уплотнения требует использования активаторов спекания, в качестве которых, как правило, используются отдельные оксиды металлов, а также сочетания двух и более оксидов. Вместе с тем механизмы и условия формирования плотных микроструктур таких материалов, в том числе самоармированных, их связь с физико-механическими и эксплуатационными характеристиками материалов исследованы недостаточно. Недостаточно исследовано влияние на фазовый состав, микроструктуру и, соответственно эксплуатационные характеристики, спеченных материалов на основе нитрида кремния различных технологий спекания, зерновых составов исходных шихт (в том числе состоящих из частиц ультрадисперсных размеров). Принципиально новым направлением исследований в области конструкционных материалов на основе нитрида кремния является применение технологии микроволнового спекания. Публикации по этому вопросу практически отсутствуют, что позволяет говорить о закрытом характере работ. Вместе с тем, имеющаяся в литературе отрывочная информация говорит о перспективности этой технологии для создания материалов с уникальными свойствами, экономии энергоресурсов, решения экологических проблем.

Работа посвящена получению керамики на основе порошка нитрида кремния, полученного методом самораспространяющегося высоко-температурного синтеза (СВС). Основной проблемой получения керамики из нитрида кремния служит трудность спекания нитрида кремния. С целью достижения высокой плотности керамики используют ультрадисперсные порошки нитрида кремния, синтезированные различными методами, а так же

проводят спекание в условиях повышенного давления (в газостате, компрессионной печи или методом горячего прессования). С той же целью применяют, в качестве активирующих, добавки соединений алюминия, кальция, лития, магния, иттрия и др. В результате анализа для спекания была выбрана добавка в системе CaO-Al₂O₃.

Цель работы: Цель работы заключалась в выявлении закономерностей взаимодействия Si₃N₄ с алуминатами кальция, формирования микроструктуры и исследовании механических свойств керамических материалов на основе СВС нитрида кремния с разным содержанием спекающей добавки в системах CaO-Al₂O₃ и CaO-Al₂O₃-AlN, полученных методами горячего прессования (ГП) и обжига в СВС-реакторе.

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- Выявление характера взаимодействия компонентов, закономерностей формирования микроструктуры и исследование механических свойств керамических материалов на основе нитрида кремния, полученного методом СВС, с разным содержанием спекающей добавки в системе CaO-Al₂O₃.
- Изучение влияния состава и микроструктуры на механические свойства керамических материалов, полученных методом ГП и обжигом в СВС-реакторе.
- Изучение влияния дисперсности и концентрации нитрида алюминия на фазовый состав, микроструктуру, механические свойства керамических материалов основе СВС порошка нитрида кремния, со спекающей добавкой алуминатов кальция.

Научная новизна полученных результатов заключается в следующем:

1. Изучены закономерности взаимодействия СВС α -Si₃N₄ с алуминатами кальция в температурном интервале 1500-1900°C и показано, что выше 1600°C в результате жидкофазного спекания нитрида кремния образуются β -Si₃N₄ и β -Ca-сиалон. Определены условия превращения алуминатов кальция в β -Ca-сиалон в результате взаимодействия с нитридом кремния. Установлены концентрационные зависимости свойств керамических образцов на основе

Si_3N_4 , полученных методом горячего прессования при температуре обжига 1650°C , от содержания спекающей добавки алюминатов кальция. Показано, что композиты « $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 + 10 \text{ мас.}\%$ алюминатов кальция» характеризуются прочностью при изгибе до 850 МПа, микротвердостью 19,5 ГПа, стойкостью к окислению до 1300°C .

2. Установлено, что спекание СВС $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ с добавкой $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ в температурном интервале $1600\text{-}1900^\circ\text{C}$ протекает по жидкофазному механизму с формированием в качестве основных фаз $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\alpha\text{-Ca}$ -сиалона. Содержание AlN в исходной шихте влияет на соотношение $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\alpha\text{-Ca}$ -сиалона в керамике, при этом $\alpha \rightarrow \beta$ переход Si_3N_4 не наблюдается. Определены условия спекания методом горячего прессования в среде азота при температуре обжига 1650°C и получены керамические материалы на основе Si_3N_4 с 10 мас.% спекающей добавки алюминатов кальция, содержащие 3 мас.%, 5 мас.%, 7 мас.% AlN. Эти материалы характеризуются прочностью при изгибе 620 МПа, стойкостью к окислению до 1300°C .

3. Разработан оригинальный способ получения керамики на основе нитрида кремния, полученного методом СВС, со спекающей добавкой алюминатов кальция во время сверхскоростного обжига (процесс поднятия температуры с выдержкой длится 10-15 мин) в СВС-реакторе при температуре обжига 1950°C . В данном способе совмещены процессы жидкофазного и реакционного спекания керамики. Установлена концентрационная зависимость плотности и прочности при изгибе получаемых керамических образцов от содержания порошка кремния в исходной шихте. Плотность обожженных в СВС-реакторе образцов при увеличении содержания кремния до 30 мас.% возрастает с $2,6 \text{ г/см}^3$ до $3,02 \text{ г/см}^3$, а механическая прочность при изгибе с 290 МПа до 540 МПа.

Практическая значимость работы состоит в следующем:

Разработаны основы технологии получения керамических материалов на основе нитрида кремния со спекающей добавкой алюминатов кальция методом

горячего прессования, применение которой позволяет снизить температуру спекания керамики на основе нитрида кремния до 1650°C. При этом керамические материалы, представленные в работе, не уступают по характеристикам мировым аналогам, полученным методом горячего прессования. По результатам исследований можно рекомендовать данный материал для применения в качестве подшипников скольжения, тиглей, при создании деталей теплового тракта газотурбинных двигателей, футеровочного материала для защитных трубок, в которые вставляются термопары.

Разработана уникальная технология получения керамики на основе нитрида кремния (полученного методом СВС) в процессе сверхскоростного обжига в СВС – реакторе, защищённая патентом РФ № 2458023 «СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СПЕЧЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ» совместно с Российским химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева и Институтом структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук.

На защиту выносятся:

1) Результаты физико-химического исследования взаимодействия между нитридом кремния и добавкой алюминатов кальция.

2) Результаты исследований по технологии керамических материалов на основе нитрида кремния, полученного методом СВС, со спекающей добавкой алюминатов кальция, полученных методом горячего прессования и результаты исследования их микроструктуры, фазового состава и механических свойств.

3) Результаты исследований по технологии керамических материалов на основе нитрида кремния, полученного методом СВС, со спекающей добавкой алюминатов кальция с различным содержанием и дисперсностью нитрида алюминия, полученных методом горячего прессования и результаты исследования их микроструктуры, фазового состава и механических свойств.

4) Результаты исследований по технологии керамических материалов на основе нитрида кремния, полученного методом СВС, со спекающей добавкой

алюминатов кальция, полученных во время сверхскоростного обжига в СВС-реакторе и результаты исследования их микроструктуры, фазового состава и механических свойств.

Апробация работы и публикации. Материалы диссертационной работы доложены на конференциях: XVIII Международная научно-техническая конференция «Конструкции и технологии получения изделий из неметаллических материалов», Обнинск, 2007 г., VI Всероссийская научно-практическая конференция «Керамические материалы: производство и применение», Великий Устюг, 2007 г., «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества», Суздаль, 2008 г., «Всероссийские конференции аспирантов и молодых научных сотрудников» Москва, ИМЕТ РАН, 2008, 2009, 2010, 2011, 2012, 2013 г.

Основное содержание работы изложено в 8 научных работах, 8 из которых - в списке отечественных журналов, рекомендованных ВАК, 1 патент РФ.

Работа выполнена в соответствии с планом НИР Учреждения Российской Академии наук Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН; поддержана проектами Программы фундаментальных исследований П-8 Президиума РАН.

Структура и объем работы. Диссертационная работа изложена на 139 страницах машинописного текста, иллюстрирована 66 рисунками и 14 таблицами. Список цитируемой литературы содержит 207 наименования. Работа состоит из введения, четырех глав (обзор литературы, исходные вещества и методы исследования, получение керамики методом горячего прессования и получение керамики методом обжига в СВС-реакторе), выводов и списка цитируемой литературы.

Автор выражает глубокую и искреннюю благодарность своему научному руководителю д.х.н. Каргину Ю. Ф. Автор выражает благодарность академику Солнцеву К. А. за постоянное внимание и поддержку работы. Автор выражает

благодарность коллективу лаборатории № 33 физико-химического анализа керамических материалов ИМЕТ РАН и лично к.г.-м.н. Ивичевой С. Н., к.х.н. Ахмадуллиной Н. С. и Титову Д. Д. за помощь в проведении экспериментов, обсуждении результатов и оформлении диссертационной работы.

Автор благодарит за помощь в проведении инструментальных анализов сотрудников ИМЕТ РАН к.х.н. Куцева С. В., к.х.н. Шворневу Л. И., к.т.н. Ашмарина А. А., к.т.н. Егорова А. А., к.т.н. Федотова А. Ю., к.т.н. Гольдберг М. А, к.т.н. Севостьянова М. А, Петракову Н. В.

Автор выражает особую благодарность сотрудникам РХТУ им. Д.И. Менделеева к.т.н. Захарову А. И. и Поповой Н. А. за помощь в проведении экспериментов, обсуждении результатов и ценные советы.

Автор выражает благодарность сотрудникам ИСМАН (г. Черноголовка) д.т.н. Боровинской И. П. и к.т.н. Закоржевскому В. В. за помощь в проведении экспериментов.

Благодарность автор также выражает всем близким и родным за поддержку.

1. Обзор литературы

1.1. Порошки нитрида кремния

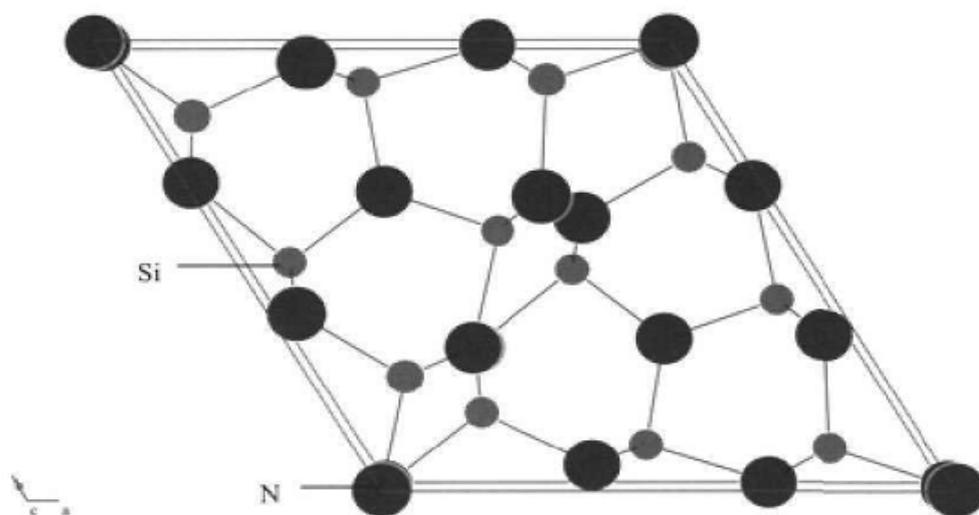
1.1.1. Кристаллическая структура и свойства нитрида кремния

Si_3N_4 - единственное химическое не природное соединение кремния с азотом, - его синтез и изучение начали проводить около 150 лет назад. В настоящее время исследования ведутся во всех развитых странах. Нитриду кремния посвящены тысячи работ, которые невозможно проанализировать в одной диссертации. Поэтому в настоящей работе кратко коснемся основных направлений исследований. Современное состояние разработок материалов на основе нитрида кремния достаточно подробно описано в обзорах [1-11].

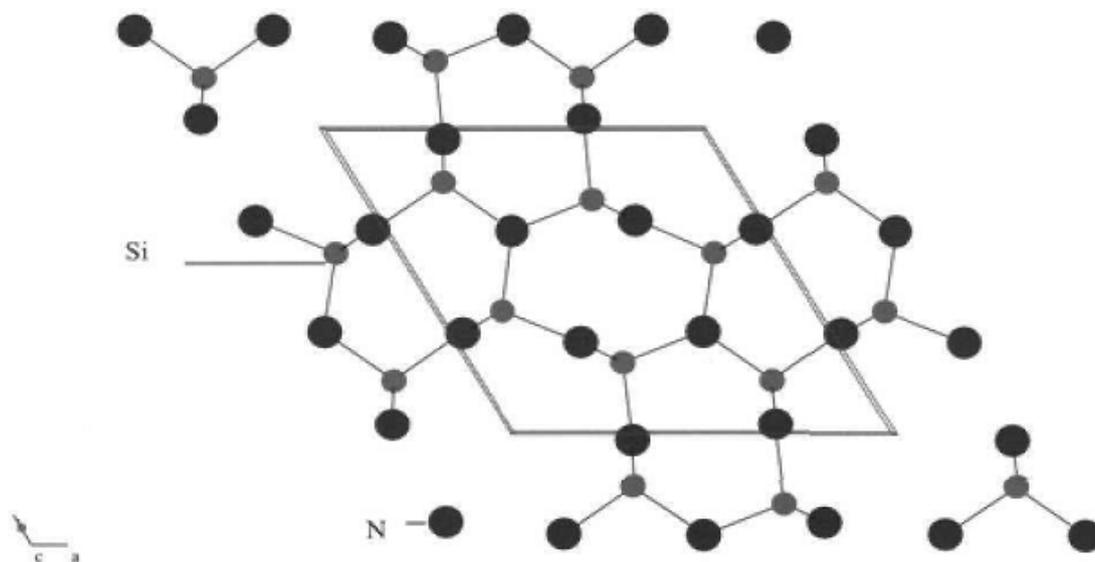
Si_3N_4 - это тугоплавкое соединение с преимущественно ковалентным типом межатомной связи. Si_3N_4 существует в трёх полиморфных модификациях: альфа-, бэ́та- и гамма- Si_3N_4 . Альфа- и бэ́та- нитрид кремния кристаллизуются в гексагональной сингонии и имеют одинаковый структурный тип фенакита [7, 8, 12-18]. Гамма-нитрид кремния кристаллизуется в кубической сингонии [13, 15]. Основным элементом структуры Si_3N_4 являются тетраэдры SiN_4 , связанные общим атомом азота и расположенные под относительным углом 120 град. Цепочечное расположение тетраэдров делает нитрид кремния изоморфным многим силикатным минералам, у которых основные элементы структуры - тетраэдры SiO_4 , AlO_4 , что например, предопределяет возможность образования сложных фаз в системе Si-Al-O-N-сиалонов. Близость электронного строения атомов азота и кислорода обуславливает возможность его растворения в нитриде кремния до 1,5 %. Структуры низкотемпературной (альфа) и высокотемпературной (бета) модификаций Si_3N_4 отличаются различным расположением тетраэдров по оси *c* и количеством формульных единиц в элементарной ячейке. Соответствующие кристаллографические характеристики некоторые характерные свойства приведены в табл. 1. Порошки α - и β - Si_3N_4 получают при нормальном давлении азота, а γ -модификация нитрида кремния

получена недавно при высоком давлении и температуре [13, 19].

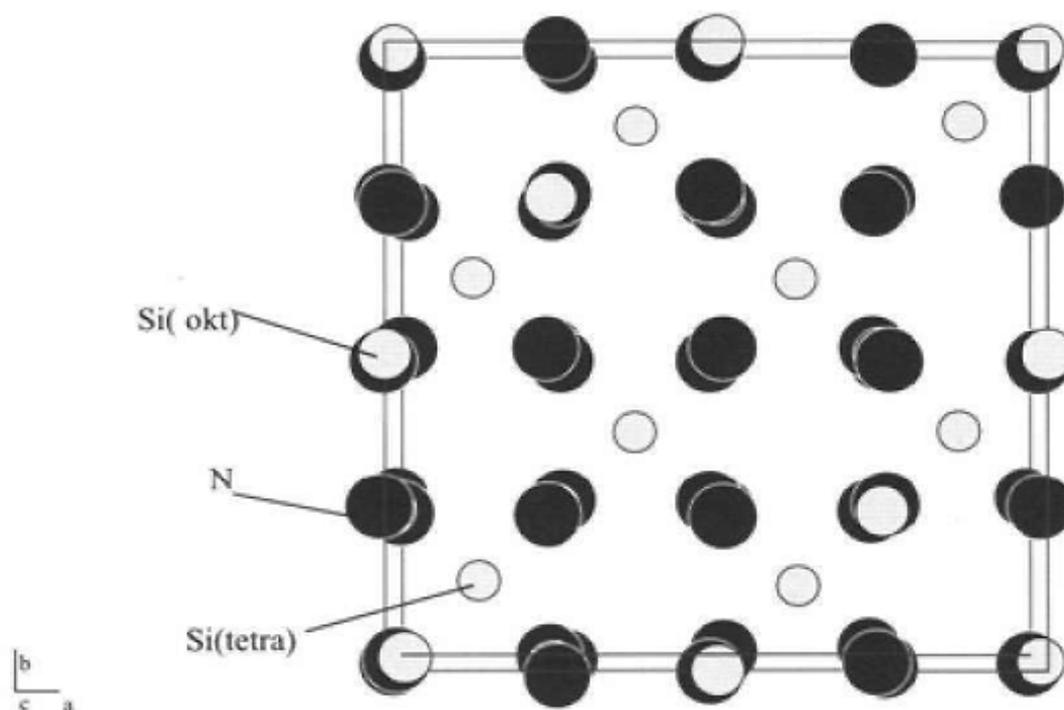
Альфа-модификация нитрида кремния обычно доминирует в получаемых порошках нитрида кремния. Параметры решетки зависят от содержания растворенного кислорода: с увеличением количества кислорода параметр a уменьшается до 0,775 нм, параметр c -увеличивается до 0,5625 нм [20]. Точка плавления α - Si_3N_4 составляет 2287°C и была определена при давлении азота 120 МПа [21].



а)



б)



в)

Рис. 1. Проекция кристаллической структуры: а) α - Si_3N_4 , б) β - Si_3N_4 , в) γ - Si_3N_4 .

β -модификация является основной составляющей большинства керамик Si_3N_4 . Для описания атомного строения β -формы предложены различные пространственные группы: центросимметричная $R\bar{6}_3/m$ [20] и нецентросимметричная $R6_3$ [15, 22]. Подробные исследования на монокристаллах выявили $R6_3$. Координация атомов в элементарной ячейке остается почти неизменной до 1360°C [23]. Отклонения от наблюдаемых размеров ячейки, предположительно вызваны примесями алюминия и кислорода. Растворимость кислорода в β -фазе достигает 0,258 мас.% в отсутствие других элементов [24]. В совершенных монокристаллах β - Si_3N_4 , как показывают расчеты, теплопроводность может достигать $320 \text{ Вт} \cdot (\text{мК})^{-1}$ [25]. Данное значение теплопроводности нитрида кремния очень близко к теплопроводности нитрида алюминия AlN ($319 \text{ Вт} \cdot (\text{мК})^{-1}$). Для спеченной керамики из Si_3N_4 , полученные значения ($<150 \text{ Вт} \cdot (\text{мК})^{-1}$) значительно ниже этих оптимальных значений, и обусловлены фазами на границах зерен и их распределением [25]. Предполагается, что теплопроводность Si_3N_4 может быть улучшена путем снижения количества

Таблица 1. Параметры кристаллической структуры и свойства модификаций Si₃N₄

Модификация Si ₃ N ₄	α	β	γ
Пространственная группа	P3 ₁ c; No. 159 [12]	P6 ₃ ; No. 173 [12, 153]	Fd3m [13, 16]
Период решетки			
a, нм	0.7818(3) [12]	0.7595(1) [15]	0.7738
c, нм	0.5591(4)	0.29023(6)	
Рентгеновская плотность, г/см ³	3,18	3,2	4,0 [16], 4.12[19]
Твердость	(110) плоскость: 2250 (HV 0.3) (001) плоскость: 2200 (HV 0.3) [26] (100) плоскость: 3660 (HV 0.3) (001) плоскость: 2782 (HV 0.3) [27] (100) плоскость: 2830 (HV 0.3) (001) плоскость: 2890 (HV 0.3) [28]	(100) плоскость: 2100(HV0.025) (001) плоскость: 1326 (HV0.025) [29] (100) плоскость: 2610 (HV 0.3) (001) плоскость: 1642 (HV 0.3) [27]	>30 ГПа [13]
Трещиностойкость, МПа · м ^{1/2}	1.9-2.8 [26]		
Константы упругости	[30]	[31]	
E _x , ГПа	341	280	
E _z , ГПа	343	540	
V _{xy}	0.30	0.35	
V _{zx}	0.29	0.25	
G _{xz} , ГПа	132	124	

Стандартная мольная энтальпия образования $\Delta_f H_m^\circ$, кДж моль ⁻¹	-828.9 ± 3.4 [32]	-827.8 ± 2.5 [32]	
	-850.9 ± 22.4 [33]	-852.0 ± 8.7 [33]	
Коэффициент термического расширения 0-1000°C, 10 ⁻⁶ /К α_a (0-500°C) α_c -(0-500°C) α_a (0-1000°C) α_c -(0-1000°C)	3.64 [34]	3.39 [34]	
	2.72	2.01	
	3.14 [35a]	2.84 [35a]	
	3.61	3.23	
	3.70	3.72	
Теплопроводность, Вт•(мК) ⁻¹	110-150 [25]	180 [36]	
Диффузия Si, см ² •с ⁻¹ [37]	1673 К: 0.45 • 10 ⁻¹⁵ 1773 К: 1 • 10 ⁻¹⁵ Энергия активации = 197 кДж моль ⁻¹		
Коэффициент диффузии N, см ² •с ⁻¹	$D^N = 1.2 \cdot 10^{-12}$	$D^N = 5.8 \cdot 10^{-12}$	
Показатель преломления [38]	$n_o = 2.03$ $n_e = 2.02$ (оптически отрицательный)	$n_o = 2.02$ $n_e = 2.04$ (оптически положительный)	

кислорода, растворенного в решетке, как известно для керамики AlN. По сравнению с AlN, более низкий коэффициент диффузии кислорода в β -Si₃N₄ приводит к более длительной температурной обработке для достижения бескислородных материалов [25].

Кубическая γ -модификация получена недавно под давлением 15 ГПа и температуре выше 1700°C методом лазерного нагрева в алмазной ячейке [13] и в экспериментах сжатия ударной волной с давлениями > 33 ГПа при 1550°C и > 50 ГПа при 2127°C [19]. Эта модификация, по аналогии с кубическим нитридом бора (*c* - BN), в литературе часто обозначается как *c*-модификация. Он имеет шпинельный тип структуры, в котором два атома кремния имеют октаэдрическую координацию шестью атомами азота, один атом кремния координируется тетраэдрически четырьмя атомами азота (рис. 2). Координация атомов для кубической модификации приведена в табл. 2. Из расчетов показано, что эта структура должна иметь высокую твердость аналогичную алмазу и *c*- BN [13].

Табл. 2. Координация атомов γ -модификации Si₃N₄

Расположение	x/a	y/a	z/a
Si _{тет} в 8(a)	1/8	1/8	1/8
Si _{окт} в 16(d)	1/2	1/2	1/2
N в 32(e)	0.25968(1)	0.25968(1)	0.25968(1)

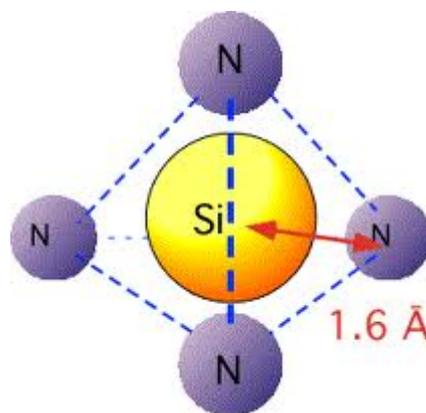


Рис. 2. Основной элемент структуры Si₃N₄

Переход альфа-Si₃N₄ в бета-форму происходит при температуре выше 1450°C и относится к превращениям во второй координационной сфере, т.е. меняется взаиморасположение групп атомов. Переход интенсифицируется оксидными добавками (Y₂O₃, MgO, Li₂O₃ и др.), которые образуют жидкую фазу при высоких температурах. Это позволяет предположить для процесса спекания механизм растворения - осаждения и переход в бета-форму происходит через жидкую фазу. Обратного перехода бета-формы в альфа-форму не наблюдается. Si₃N₄ при температуре 1900°C разлагается с выделением молекулярного азота [6], причем заметное разложение уже идет начиная с температуры 1600°C.

Описанные выше характеристики нитрида кремния определяют особенности технологий изготовления из него компактных материалов. Преимущественно ковалентный характер связи в Si₃N₄ приводит к практической неспекаемости его чистых порошков и требует применения различных активаторов спекания - как правило, оксидов. Наиболее широко исследовано активирование спекания нитрида кремния при использовании оксидов магния, алюминия и иттрия, а также их сочетаний. Кроме того, высокоэффективными являются оксиды лантаноидов и других элементов. Применение оксидов позволяет обеспечить спекание нитрида кремния по жидкофазному механизму, причем основными процессами при этом являются растворение - осаждение нитрида кремния с формированием в уплотнённом материале зерен β-Si₃N₄ и зернограничное скольжение. Конечный фазовый состав и микроструктура керамики зависят от типа и содержания использованных активаторов спекания, примесного состава исходных порошков нитрида кремния, технологии изготовления и многих других параметров. В частности, как правило, в технологии учитывается активирующий спекание процесс альфа → бета превращения нитрида кремния, идущий с перестройкой кристаллической решетки, а также необходимость подавления диссоциации нитрида кремния при высоких

температурах спекания: либо за счет использования повышенного давления азота при проведении спекания в замкнутых объемах, либо сокращения времени спекания до значений, когда процесс разложения еще мало влияет на плотность спеченной керамики.

Некоторая общая информация о подходах к разработкам бескислородных материалов и в том числе на основе нитрида кремния представлена в указанных выше ссылках, а также в работах [39-43].

Вплоть до значений относительной плотности 94-95 % от теоретической, прочность и вязкость разрушения нитридной керамики зависит от пористости, и лишь при плотности, превышающей 95 % от теоретической, на прочность и вязкость разрушения керамики заметно влияет морфология зерен и другие особенности микроструктуры [41]. Рост зерен приводит к снижению показателей.

При исследовании особенностей формирования микроструктуры неоксидных материалов и, в частности, на основе нитрида кремния, получаемых активированным спеканием, авторы обычно учитывают размер зерна исходных шихт, количество и тип образующейся в процессе спекания межзёренной жидкой фазы. В обзорной работе [42] так описаны некоторые принципы формирования микроструктуры безоксидных керамик: крупнозернистые порошки приводят к образованию микроструктуры скелетного типа с крупным зерном, не позволяющей достичь высоких значений плотности. Увеличение площади поверхности частиц порошка ускоряет процесс осаждения-растворения, растет число частиц, которые могут служить зародышами зерен $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. В результате чрезмерный рост зерен будет выражен не слишком ярко. Морфология образующихся зерен $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ зависит от вязкости жидкой фазы. Малое содержание и высокая вязкость жидкой фазы ускоряют образование кристаллов с высоким соотношением размеров сторон, а высокие концентрации и малая вязкость приводят к уменьшению образования удлиненных зерен. Поскольку частицы $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ служат зародышами образования микроструктуры, тип которой ближе к глобулярному,

концентрация зародышей частиц β - Si_3N_4 влияет на морфологию зерен. Чрезмерное увеличение температуры или продолжительности спекания приводит к росту зерен вследствие коалесценции. Более подробно особенности формирования микроструктуры материалов на основе нитрида кремния будут рассмотрены ниже.

1.1.2. Методы получения порошков нитрида кремния

Характеристики исходных порошков нитрида кремния, прежде всего гранулометрический и фазовый составы в значительной степени определяют круг технологий, которые могут быть применены для получения плотных материалов. Кратко остановимся на технологиях изготовления и получаемых при этом характеристиках порошков Si_3N_4 .

Для получения Si_3N_4 широко используются следующие методы:

1. Различные варианты прямого синтеза нитрида кремния из кремния.
2. Карботермического восстановления кремния.
3. Синтез диимида.
4. Плазмохимический синтез.
5. Пиролиз кремнийорганических соединений.
6. Осаждение из газовой фазы.

Все эти направления основаны на четырех различных химических процессах (табл. 3) [44]. Однако, только прямое азотирование кремния и методы синтеза диимида коммерчески жизнеспособные процессы [45].

Условия реакции могут быть скорректированы таким образом, что можно получать порошки различные по закристаллизованности, α/β - соотношению, морфологии, размеру частиц, распределению частиц по размерам и наличию примесей. Данные химического анализа и свойств коммерческих порошков нитрида кремния, синтезированных различными методами, как упоминалось выше, приведены в табл. 4.

Табл. 3. Производство порошков Si₃N₄

Метод получения	Химические реакции
Прямое азотирование кремния	$3 \text{ Si} + 2 \text{ N}_2 \Rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$
Карботермическое восстановление-	$3 \text{ SiO}_2 + 6 \text{ C} + 2 \text{ N}_2 \Rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 6 \text{ CO} \uparrow$
Синтез диимида	$\text{SiCl}_4 + 6 \text{ NH}_3 \Rightarrow \text{Si}(\text{NH})_2 + 4 \text{ NH}_4\text{Cl} \uparrow$ $3 \text{ Si}(\text{NH})_2 \Rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 2 \text{ NH}_3 \uparrow$
Осаждение из газовой фазы	$3 \text{ SiCl}_4 + 4 \text{ NH}_3 \Rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12 \text{ HCl} \uparrow$

Табл.4. Типичные свойства порошков Si₃N₄, полученных различными методами.

Метод	Прямое азотирование кремния	Осаждение из газовой фазы	Карботермическое восстановление	Синтез диимида
Удельная поверхность, (г/см ²)	8-25	3,7	4,8	10
Содержание кислорода, (мас.%)	1,0-2,0	1,0	1,6	1,4
Содержание углерода, (мас.%)	0,1-0,4	-	0.9-1,1	0,1
Содержание металлов, (мас.%)	0,07-0,15	0,03	0,06	0,005
Закристаллизованность, (%)	100	60	100	100
$\alpha/(\alpha + \beta)$, (%)	95	95	95	85
Морфология	Равноосные кристаллы	Равноосные кристаллы + стержнеобразные	Равноосные кристаллы + стержнеобразные	Равноосные кристаллы

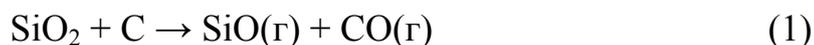
Среди технологий прямого синтеза порошков нитрида кремния необходимо отметить следующие:

1. Азотирование кремния в твердой или жидкой фазе в среде азота или аммиака при 1000-1500°C.

Исходный порошок кремния должен быть средней дисперсности (22-50 мкм), для получения высокого выхода Si_3N_4 используют добавки FeCl_3 , Fe_2O_3 [5]. Полученные порошки нитрида кремния сильно отличаются по своим характеристикам в зависимости от условий процесса азотирования, гранулометрического состава и чистоты исходного порошка кремния [4]. Требуют последующего измельчения спёков [46, 47, 48].

2. Восстановление диоксида кремния углеродом в среде азота.

Карботермическое азотирование - самый ранний метод, использованный для производства Si_3N_4 [49]. Процесс включает азотирование смеси порошков углерода и кремнезема в проточной атмосфере азота при температурах в диапазоне от 1400°C до 1500°C. Общие уравнения реакций приведены ниже, синтез проходит через ряд промежуточных реакций. На первом этапе получают SiO (газ) восстановлением кремнезема углеродом:



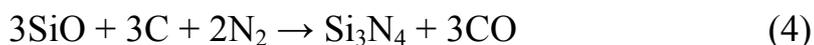
CO образующееся по уравнению (1) также используется в дальнейшем для восстановления кремнезема по реакции:



Углерод в рамках системы, в свою очередь восстанавливает CO_2 , тем самым регенерируют CO , как показано в уравнении (3):



SiO (г), получаемый по уравнениям (1) или (2), реагирует с N_2 с образованием Si_3N_4 по реакциям, приведенных в уравнениях (4) и (5):



По этой технологии получают порошок Si_3N_4 высокой чистоты, с

высоким содержанием α -фазы, зерна имеют узкий зерновой состав и в основном иглообразную форму зерен. Остаточный углерод удаляют обжигом порошка в окислительной среде при 600°C [39]. Характеристики порошков Si_3N_4 в результате карботермического восстановления зависят от многих факторов, а именно C/SiO_2 соотношения, скорости потока азота, температуры реакции, размер частиц и удельной поверхности кремния и углерода и примесей. Хотя этот метод имеет преимущество перед прямым азотированием из-за доступности реагентов C и SiO_2 , по сравнению с порошком Si , процесс еще не является коммерческим.

3. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС)

Технология основана на иницировании экзотермической химической реакции кремния с азотом и дальнейшем самопроизвольном распространении фронта горения в порошковых смесях с образованием нитрида кремния [43, 50, 51, 52, 53]. Значительный тепловой эффект реакции взаимодействия азота с кремнием позволяет получать Si_3N_4 методом СВС с высоким выходом без подвода тепла от внешних источников. Полученные порошки могут иметь низкое содержание примесей и состоять преимущественно из α - Si_3N_4 . В результате получают отдельные плотные спеки Si_3N_4 , которые затем дробят и измельчают. Качество конечного продукта зависит от чистоты сырья, методов измельчения после азотирования и дополнительной химической очистки порошка [54].

4. Плазмохимический синтез [55].

Процесс проводят в низкотемпературной плазме (5000 - 10000°C) азота. Исходные компоненты - мелкодисперсные порошки кремния высокой чистоты. Размер частиц синтезируемых по этой технологии порошков нитрида кремния $0,01$ - $0,1$ мкм. Они имеют, как правило, округлую геометрическую форму, обладают повышенной химической активностью [56, 57].

5. Синтез диимида

Реакцию между SiCl_4 и NH_3 проводят при обычной температуре в

органическом растворителе типа n - гексана, получая диимидмоносилан $\text{Si}(\text{NH})_2$ и тетраимидсилан $\text{Si}(\text{NH}_2)_4$. Их подвергают пиролизу в аммиаке при 1200-1300°C и получают порошок Si_3N_4 с малым содержанием хлора и с высоким содержанием α - фазы [58, 59]. Частицы порошка имеют игольчатую форму [39].

6. Осаждение из газовой фазы

Для получения порошков Si_3N_4 осаждением из газовой фазы применяют реакции взаимодействия галогенидов кремния или силана с аммиаком в газовой фазе при 1000-1200°C. Отмечается, что в продукте содержится очень мало примесей железа, алюминия, углерода, но в порошке остается хлор. Ультрадисперсные размеры частиц приводят к большой усадке при спекании [60]. Регулируя условия осаждения можно получить аморфный осадок Si_3N_4 [7].

1.2. Керамика на основе нитрида кремния

1.2.1. Методы изготовления керамики на основе нитрида кремния

Использование описанных выше и других технологий синтеза порошков нитрида кремния позволяет разработчикам материалов выбирать оптимальный порошок под применяемую технологию синтеза керамики и создавать керамические материалы с заданными свойствами.

Для изготовления изделий порошки кремния или порошки нитрида кремния с активаторами спекания формуются одним из следующих способов:

- прессование в стальных пресс-формах (100-250 МПа), для улучшения прессуемости добавляют связующие вещества: метилцеллюлозу, акрил и др.;
- изостатическое прессование в эластичных оболочках; среда, передающая давление - глицерин, веретенное масло;
- мундштучное прессование или литье термопластичных шликеров;
- литье водных шликеров в пористые формы: для улучшения текучести шликера добавляют NaOH , NH_4OH ;
- плазменное распыление кремния на стальные формы с соевым покрытием и последующее азотирование, что эффективно использовать для

получения изделий, имеющих форму вращения [4].

Отформованные изделия затем подвергаются, соответственно, реакционному или обычному спеканию. Часто для изготовления изделий используется также горячее прессование и горячее изостатическое прессование. Перспективным направлением является микроволновое спекание, т. к. оно позволяет снизить энергетические затраты, сократить продолжительность процесса и получить более высокий уровень свойств материала, но особенности микроволнового спекания керамики исследованы недостаточно [4]. Реакционное спекание дает материалы с умеренной прочностью (200-300 МПа) и относительно низкой плотностью (до 80 % от теоретической), но благодаря практическому отсутствию усадок при азотировании позволяет получать изделия сложной геометрической формы [41]. Кроме того, реакционносвязанный нитрид кремния практически не изменяет прочность с увеличением температуры до 1400°C (рис. 3).

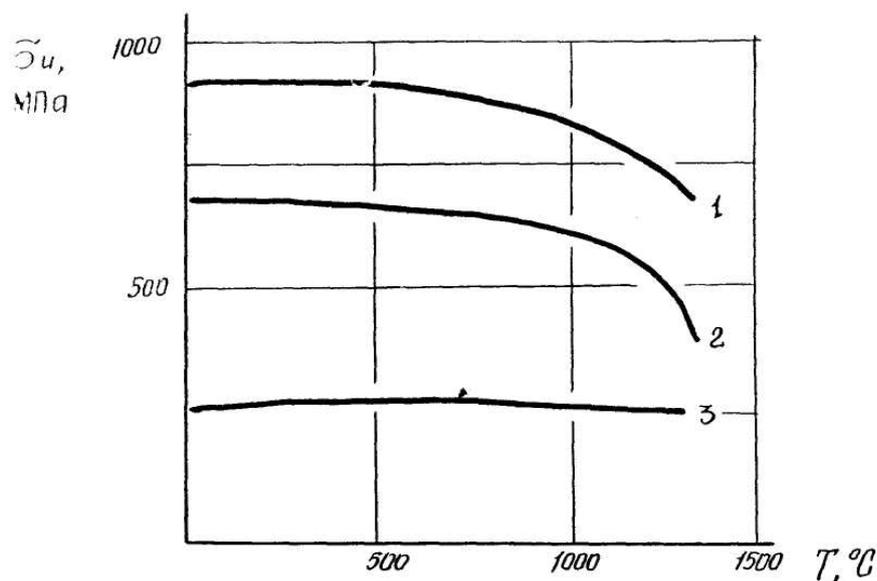


Рис. 3. Типичная зависимость прочности материалов на основе Si_3N_4 от температуры: 1 - г. п. Si_3N_4 , 2 - спекенный Si_3N_4 , 3 - реакционносвязанный Si_3N_4 .

Спекание без приложения давления при формовании заготовок методами шликерного литья или прессования позволяет получать изделия с более высокой прочностью (500-700 МПа) и достаточно сложного геометрического

профиля [41]. Применение процесса спекания одновременно с приложением давления (горячее прессование) обеспечивает высокую плотность и прочность керамики (>600 МПа) но позволяет получать только сравнительно простые геометрические формы [41].

Этого недостатка лишено горячее изостатическое (ГИП) прессование, с помощью которого могут быть изготовлены изделия сложной конфигурации [4] и равноплотные по сечению изделия [7]. Для получения высокой плотности керамики при обычном спекании и горячем прессовании необходимы активаторы спекания. При ГИП можно получать изделия с относительной плотностью более 95 % без использования каких-либо добавок. В данном случае процессе спекания активируется альфа - бета превращением. Однако при реализации такого спекания необходимы повышенные температуры и сверхвысокие давления, что удорожает и сужает возможности технологии.

Более экономически эффективным и технологически гибким является следующий вариант ГИП: сначала проводится спекание в азоте до получения заготовок с закрытой пористостью, а затем проводится окончательное горячее изостатическое прессование под давлением газа (4-80 МПа). Повышение давление газа не только способствует ускорению спекания и повышению плотности спеченной керамики, но и замедляет рост зерен в процессе спекания [4].

Относительно новой и перспективной технологией получения материалов и изделий из нитрида кремния является сочетание технологии самораспространяющегося синтеза и горячего прессования [43]. В данном случае после СВС - синтеза заготовок заданного состава к разогретым заготовкам прикладывается давление, что позволяет проводить их горячее прессование практически без дополнительного подвода энергии [61, 62].

1.2.2. α - β фазовый переход и уплотнение Si_3N_4

Многие методы производства, такие как: спекание без давления, спекание под давлением газа, горячего прессования и горячего изостатического

прессования, которые используются для получения плотных Si_3N_4 образцов, связаны с жидкофазным спеканием. Режим спекания керамики Si_3N_4 зависит непосредственно от характеристик жидкой фазы. Если жидкость выполняет условия хорошего смачивания и растворимости Si_3N_4 , уплотнение может быть описано в соответствии со стандартными механизмами жидкофазного спекания: перегруппировка частиц, процессы растворения и осаждения частиц и слияния (или рост зерна). Во время спекания $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, фазовый переход к $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ является дополнительным явлением, взаимосвязанным с этой последовательностью.

Уплотнение Si_3N_4 незначительно до образования жидкой фазы. Как только образуется жидкая фаза, уплотнение происходит через перегруппировку частиц, за счет капиллярных сил. Степень перестановки частиц в основном зависит от размера и формы частиц, количества и вязкости жидкой фазы. Процесс перегруппировки прекращается, когда образуются межзеренные контакты, что препятствующие дальнейшему уплотнению системы. Между отдельными частицами образуются мосты, однако, процесс растворения и осаждения начинается в результате крушения моста. Это приводит к уплотнению, вторичной перегруппировке и смещению центров крупных зерен друг к другу [63]. Движущие силой второго этапа является более высокая растворимость в точках контакта частиц и различия в химических потенциалах между малыми и крупными частицами, что приводит к растворению мелких частиц и осаждению вещества на поверхности более крупных частиц.

Есть два возможных фактора контролирующей скорость при растворении и осаждении, а именно, реакция поверхности и диффузия растворенных веществ [64]. Какой процесс будет доминирующим, можно установить, если получить энергию активации из данных по кинетике процесса. В случае реакции поверхности, энергия активации составляет от 290 до 435 кДж/моль. Это значение соответствует энергии Si-N связи [65]. Для механизма диффузии растворенного вещества, энергия активации реакции лежит в диапазоне 580-730

кДж/моль. Эти значения соответствуют энергиям диффузии Si в различных силикатных стеклах [68, 66]. Фаза Si_3N_4 термодинамически неустойчива во время спекания (например, в интервале температур 1400-2000°C и давлении от 0,1 до 100 МПа N_2 [67]) и имеет тенденцию трансформироваться в более стабильную β -фазу Si_3N_4 . Этот процесс связан с нарушением и деформированием Si-N связи. Ближайшие соседние атомы остаются одинаковыми в обеих кристаллографических формах [68]. Отношения α - и β - Si_3N_4 с α - и β -сиалоном приведены на рис. 4. В то время как $\beta \rightarrow \alpha$ - Si_3N_4 превращения не наблюдается, превращение между α - и β -сиалоном является обратимым [69].

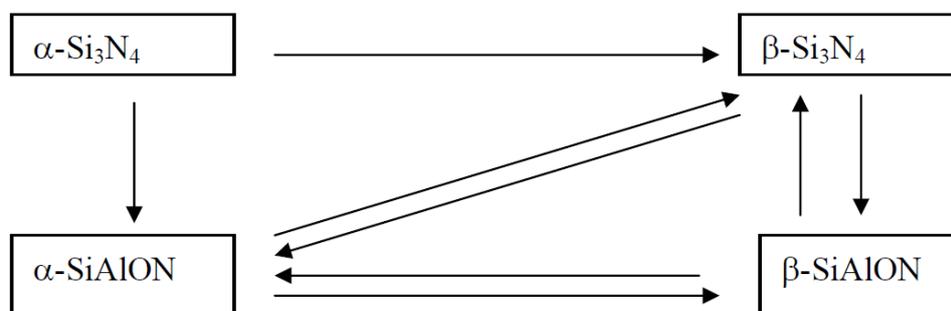


Рис. 4. Преобразование фазы в системе Si_3N_4 -сиалон.

Фазовые превращения играют важную роль в формировании микроструктуры керамики. Возможны различные микроструктуры в зависимости от места, где происходит переосаждение растворенного вещества. Это могут быть либо новые β -зерна, порожденные пересыщением [70] или уже существующие β -зерна, которые сосуществуют с α -фазой в исходных порошках. Если исходный порошок характеризуется низким содержанием зёрен β -фазы, кристаллизация идиоморфных палочковидных β -зерен происходит в результате спонтанного зарождения вследствие высокого локального пересыщения в жидкой фазе. Осаждение на уже существующие β -зерна приводит к более грубой и равноосной структуре [71].

Рост зёрен Si_3N_4 обычно наблюдается во время спекания. Движущая сила

появляется от разницы кривизны между зёрнами [72]. Плоскости призмы Si_3N_4 являются более стабильными по сравнению с базисными плоскостями. Тем не менее, базисная плоскость растёт быстрее, чем плоскость призмы, в результате морфология зёрен отвечает игле. Разница в темпах роста связана с энергетически более благоприятным образованием зародышей на базисной плоскости [73]. Кинетика роста может быть описана следующей формулой:

$$G^n - G_0^n = kt \quad (6)$$

где G является средний размер зерна, G_0 - начальный размер зерна, k - кинетическая постоянная, t - время наблюдения. Рост зёрен происходит до достижения устойчивого состояния. Когда зерна растут в стационарном состоянии, нормированное гранулометрическое распределение инвариантно со временем, зависит от начальной гранулометрического распределения, и показатель $n = 3$ для контроля диффузии [74] и $n = 2$ для контроля реакции на межфазной границе [75].

1.2.3. Спекорящие добавки, используемые для получения керамики из нитрида кремния

Для нитрида кремния характерна низкая диффузионная подвижность и высокие барьеры Пайерлса - Набарро, что затрудняет движение дислокаций [7].

Преимущественно ковалентный характер связи в Si_3N_4 приводит к практической неспекаемости его чистых порошков и требует применения различных активаторов спекания, которые обеспечивают спекание нитрида кремния, причем основными процессами при этом являются растворение - осаждение нитрида кремния с формированием в уплотненном материале зёрен $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ и зернограничное скольжение.

Высокие значения свойств керамики Si_3N_4 достигаются только в плотном материале. Тем не менее, трудно уплотнить Si_3N_4 в доступной для использования форме, без использования спекорящих добавок. Таким образом, использование добавок является обязательным условием для получения плотных Si_3N_4 керамик. Тип и количество спекорящих добавок определяют

температуру формирования жидкости, начало уплотнения и его скорость во время спекания [76]. Они также определяют морфологию β -зерна и характеристики зернограничной фазы, которая, в свою очередь, контролирует высокотемпературные свойства. Роль добавки может быть выражена следующими реакциями:

$(\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiO}_2 + \text{примеси}) + \text{добавка}$ [исходный порошок]

↓ температура спекания

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 + \text{жидкость} (\text{SiO}_2 + \text{добавка} + \text{Si}_3\text{N}_4)$ [спекание]

↓ охлаждение

$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 + \text{аморфная / кристаллическая фаза} (\text{SiO}_2 + \text{добавка})$ [конечный продукт]

Кремнезём на поверхности частиц порошка Si_3N_4 вступает в реакцию со спекающей добавкой, образуя жидкую фазу. Температура плавления состава «добавка- SiO_2 », количество и вязкость полученной жидкой фазы тесно связаны с концентрацией SiO_2 на поверхности частиц Si_3N_4 , с количеством растворенного $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ в жидкости и содержанием примесей в исходном порошке. Жидкость способствует уплотнению материала через механизм процесса растворения и осаждения. После охлаждения жидкость затвердевает и образует остаточные межкристаллитные стекловидные фазы и, возможно, вторичные кристаллические фазы [77].

Различные типы добавок используют для спекания керамики Si_3N_4 [79, 76, 78, 79, 80]:

а) Бинарные оксиды металлов или тройные оксиды, которые не образуют твердых растворов с Si_3N_4 . Они остаются в виде аморфной или частично кристаллизующейся силикатной зернограничной фазы. Более тщательно изучены добавки MgO , Y_2O_3 , Al_2O_3 , La_2O_3 , CeO_2 , Yb_2O_3 , ZrO_2 , Li_2O , MgAl_2O_4 , ZrSiO_4 .

б) Оксиды или не оксиды или их смеси, которые образуют твердые растворы с Si_3N_4 , - BeO , AlN , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-AlN}$, ZrN , ZrC , Mg_3N_2 . Они также образуют жидкие фазы с кремнезёмом на поверхности зерен Si_3N_4 . $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$

растворяется в жидкости и повторно осаждается в виде твердого раствора β - Si_3N_4 , который вобрал в себя определенное количество исходной добавки. Во время спекания, количество и состав жидкой фазы постепенного изменяется, и это позволяет получать материалы без аморфной межкристаллитной фазы [81, 82].

Наиболее популярны в качестве добавок оксиды. Опробовано большое разнообразие оксидов элементов (исключая щелочные, благородные, газообразные и радиоактивные), в том числе из I группы - оксид меди; из II - оксиды бериллия, магния, кальция, стронция, бария и цинка; из III - оксиды скандия, иттрия, лантана, бора, алюминия, галлия, таллия; из IV - оксиды титана, циркония, гафния, германия, кремния, олова; из V - оксиды ванадия, ниобия, тантала, висмута; из VI группы - оксид хрома; из VII группы - оксид марганца; из VIII группы - оксиды железа, кобальта и никеля; наконец, оксиды редкоземельных элементов в том числе церия, гадолиния, лютеция, гольмия, эрбия и иттербия. Оксидные добавки могут применяться индивидуально: так часто используют оксид алюминия, РЗЭ, магния и другие [16, 83-92], но чаще вводят смеси оксидов - парные, среди которых чаще всего использовали в сочетании с другими оксидами оксиды иттрия, алюминия, магния, кремния, например, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-CeO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-MgO}$, $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$, [7, 81-83, 93-102]; тройные смеси, среди которых чаще использовали оксиды алюминия, иттрия, магния, циркония и церия, например, $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$, $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$; четверные смеси, среди которых наиболее популярны оксиды редкоземельных элементов, алюминия, кремния, церия.

Иногда в качестве добавок используют бескислородные соединения: нитриды алюминия, титана, циркония, карбиды кремния, вольфрама, молибдена, титана. Иногда индивидуально, чаще в смеси с оксидами.

Естественно, при использовании смесей соотношение в них исходных компонентов может быть различно, как и содержание добавок по отношению к

основному компоненту - нитриду кремния.

Приведенный перечень дает представление о том, сколь разнообразны варианты составов смесей, предложенных, главным образом, в патентных заявках с целью изготовления методами высокотемпературного спекания плотной и прочной нитридкремниевой керамики.

Наиболее изученными и применяемыми среди указанных добавок является MgO и Y_2O_3 . Это, прежде всего, обусловливается тем, что при введении этих добавок обеспечивается получение керамики из нитрида кремния с высокой прочностью.

На спекание нитрида кремния, кроме вида и содержания добавки, большое влияние оказывает химический и фазовый состав, а также размер частиц исходного порошка нитрида кремния; скорость подъема, конечная температура и время спекания; давление азота в среде обжига и состав используемый засыпки, если таковую применяют.

Спекание нитрида кремния с активирующей добавкой обычно рассматривают, опираясь на тройную систему $Si_3N_4 - R_nO_m - SiO_2$ (рис. 5) [103]. Это обусловлено тем, что поверхность порошка нитрида кремния всегда содержит некоторое количество кремнезёма и в процессе спекания вводимые добавки, в том числе оксиды магния и иттрия, прежде всего, реагируют именно с кремнезёмом [104]. Исследование температуры начала образования жидкой фазы при введении различных оксидов показало, что это температура заметно ниже, чем наименьшая температура солидуса в соответствующей системе оксид - кремнезём (табл. 5). Это позволило предположить [104], что азот (как добавочный компонент) снижает температуру эвтектики в системе оксид - кремнезем, хотя вполне возможно влияние и некоторых других факторов, например, примесей в нитриде кремния.

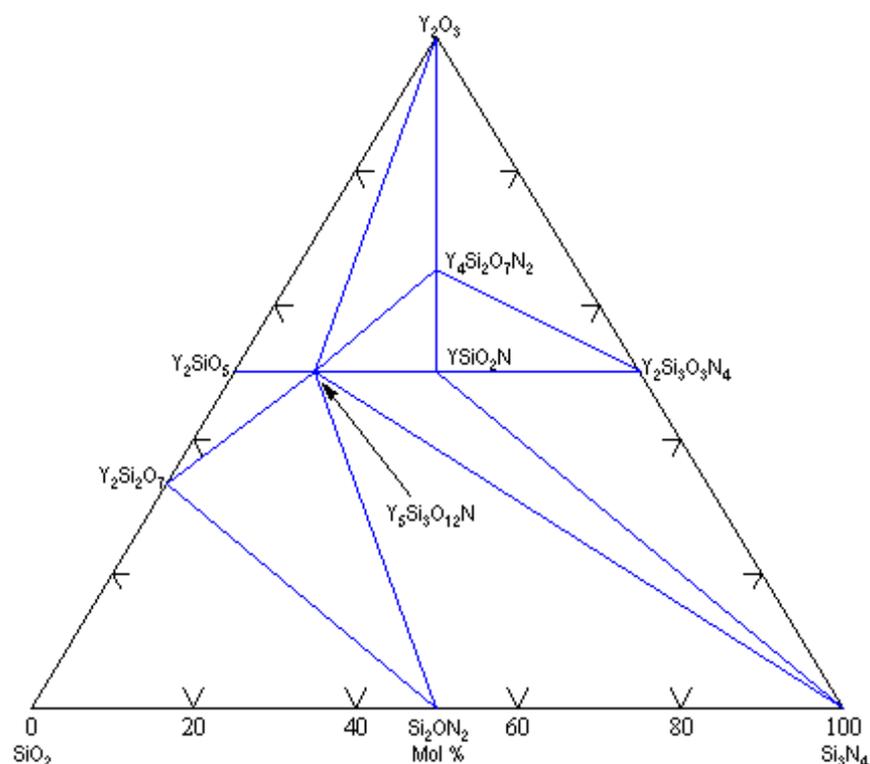


Рис. 5. Тройная диаграмма $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ [103].

Таблица 5. Температура образования жидкости при взаимодействии нитрида кремния с 5 % оксидной добавкой [104]

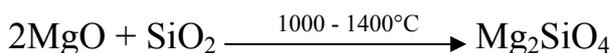
Оксид	MgO	Y_2O_3	CeO ₂	ZrO ₂	Al ₂ O ₃
Температура образования жидкости, °C	1390	1440	1470	1590	1470
Температура солидуса $\text{R}_n\text{O}_m - \text{SiO}_2$, °C	1543	1660	1560	1640	1595

Систематическими исследованиями процесса спекания нитрида кремния установлено [103], что при температуре ниже 1600°C в системе $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ образуется расплав состава: 13 мол.% Si_3N_4 , 19 мол.% Y_2O_3 , 68 мол.% SiO_2 .

Дальнейшее повышение температуры до 1660°C сопровождается образованием жидкости состава: 75 мол.% Y₂O₃, 25 мол.% Si₃N₄. Образующийся расплав вступает во взаимодействие с зернами нитрида кремния, в результате чего на межзеренной границе образуется тугоплавкое соединение Y-Si-O-N с температурой плавления около 1830°C.

Фазовый состав образцов после спекания, независимо от типа модификации Si₃N₄ в исходном порошке, представлен преимущественно β - модификацией нитрида кремния. Однако обнаружены продукты взаимодействия - соединения в системе Si-Y-O-N. Обнаруженные фазы представлены в табл. 6.

Установлено [105], что при спекании нитрида кремния в присутствии оксида магния происходят следующие процессы: при температуре 1000-1400°C оксид магния реагирует с кремнезёмом и образует форстерит по реакции



Дальнейшее повышение температуры (выше 1400°C) сопровождается взаимодействием форстерита с α-нитридом кремния с образованием энстатита и β-нитрида кремния. В интервале температур 1500-1600°C, образовавшаяся жидкая фаза способствует уплотнению спекаемой заготовки.

Таким образом, при спекании нитрида кремния с оксидами иттрия и магния на первой стадии спекания происходит процесс перегруппировки частиц в жидкой фазе, образовавшейся в результате взаимодействия кремнезёма с оксидной добавкой. Уплотнение при этом зависит от вида используемой добавки, и ее содержания, количества кремнезёма на поверхности зерен исходного нитрида кремния, объема и вязкости образовавшейся жидкой фазы. При этом фазовое α → β превращение не происходит [7].

Таблица 6. Кристаллическая структура и КЛТР некоторых соединений в тройной системе $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$

Соединение	Сингония	Периоды решетки, нм			КТЛР $\times 10^6 \text{ C}^{-1}$ 0-1000°C	Источник
		a	b	c		
$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	Гексагональная	0,7818	-	0,5591	2,6 - 3,0	[12]
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	Гексагональная	0,7595	-	0,29023	3,5 - 3,6	[15]
$\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$	Тетрагональная	7,598	-	4,908	5,8	[86]
$\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot 10\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$	Гексагональная	9,436	-	6,822	8,2	[86]
$\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot 4\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$	Моноклинная	11,038	-	7,552	6,6	[86]

На второй стадии в процессе уплотнения определенный вклад может внести полиморфное $\alpha \rightarrow \beta$ превращение. При спекании нитрида кремния с добавкой оксида иттрия растворение α -фазы и выделение β -фазы нитрида кремния происходит относительно быстро. Однако фазовое превращение протекает с малым переносом вещества. Для нитрида кремния, содержащего оксид магния фазовое $\alpha \rightarrow \beta$ превращение протекает медленнее по сравнению с выше указанным, но при этом, наблюдается относительно большой перенос веществ через жидкую фазу и достигается максимальная величина усадки [104]. В отличие от этого, в образцах нитрида кремния с добавкой оксида иттрия, усадка и $\alpha \rightarrow \beta$ фазовое превращение происходят «согласованно», т.е. с увеличением степени $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода возрастает так же величина усадки. Свойства керамики из нитрида кремния, кроме температуры, времени спекания и приложенного давления газа, во многом предопределяются способом введения оксидных добавок, их содержанием и составом используемой засыпки.

Следует отметить, что имеющиеся сведения о способах введения добавок практически невозможно сопоставить, вследствие использования порошков нитрида кремния различных марок, а так же из-за различных условий их спекания. Но все же, можно подчеркнуть, что равномерное распределение добавок в порошке нитрида кремния достигается при введении их в порошок в виде растворов солей.

Нитрид кремния при высоких температурах начинает диссоциировать, в результате чего снижаются свойства керамики на его основе. Известно, что сокращение потерь массы, возникающих при спекании керамики из нитрида кремния в результате его диссоциации, позволяет увеличить плотность и прочность, снизить пористость и тем самым улучшить все свойства готовых изделий [107]. Пути позволяющими достичь указанных целей, являются:

- спекание заготовок при высоком давлении. Таким образом, можно получить изделие с плотностью 97 % от теоретической. Однако в промышленных условиях такой способ не применим, поскольку связан с

привлечением дополнительного сложного и дорогостоящего оборудования и не позволяет получить заготовки сложной конфигурации;

- увеличения способности к спеканию порошка нитрида кремния в присутствии оксидной добавки можно достигнуть использованием сверхтонких зерен, однако получение по этому способу полуфабриката даже со средней плотностью практически не возможно из-за неудовлетворительной упаковки сверхтонких зерен;

- использование засыпки, состав которой способствует спеканию заготовки.

Исследованием влияния различных засыпок на механические свойства и изменение массы спеченных образцов установлено, что состав засыпки при спекании играет существенную роль в формировании прочностных и других свойств изделий из Si_3N_4 [108].

Анализ литературных источников показывает, что наиболее высокие показатели свойств достигаются при использовании засыпки, основным компонентом которой, является нитрид кремния. В качестве засыпки широко используют Si_3N_4 [109], $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Si}$ [108], $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO}$ [107], $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-MgO-BN}$ [110], $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$ [111, 112]. Полагают, что при диссоциации нитрида кремния в интервале температур 1400-1850°C давление паров над порошком обычно равно или выше парциального давления, возникающего в объеме спекаемой заготовки. В процессе спекания происходит перераспределение давления, т.е. уравнивание его по всему объему. Вследствие этого пары засыпки с поверхности образца проникают во внутренние его части. Происходит осаждение и химическое взаимодействие между парами засыпки и сырцом [108].

Показано [107], что одновременно с разложением нитрида кремния при высоких температурах происходит так же улетучивание введенной в исходную шихту оксидной добавки. Улетучивание является результатом большого парциального давления оксидов. Вследствие нехватки оксида при дальнейшем спекании происходит снижение свойств получаемой керамики. Установлено,

что при введении в состав засыпки оксидной добавки происходит миграция ее из засыпки в сырец, и тем самым она оказывает благоприятное влияние на спекание нитрида кремния [107].

Ланге указывает [113], что прочность изделий из нитрида кремния связана с распространением объемных и поверхностных дефектов. Уменьшение прочности связывается с началом докритического роста трещин. Докритический рост трещин происходит в результате кавитационной ползучести, при которой пузырьки газа внутри вязкой стекловидной фазы растут и соединяются. Различают три вида влияния состава керамики на прочность. Первый касается примесей, присутствующих в керамике; второй связан с составом исходной шихты. Установлено, например, что при соотношении $MgO:SiO_2$ равном 1:2, наблюдается наименьшая величина прочности. Поэтому необходимо обратить внимание на присутствие кремнезема на поверхности зерен в составе исходного порошка. Третий вид влияние на прочностные характеристики связан с видом уплотняющей добавки. Если в системе имеется состав с более высокой эвтектической температурой или вязкостью, то величина прочности растет. Например, для керамики системы Si-Y-O-N характерна более высокая прочность по сравнению с системой Si-Mg-O-N, что объясняют наличием на границах зерен в спеченном нитриде кремния стекловидной фазы с более высокой вязкостью и огнеупорностью [104, 114].

Влияние состава и количества оксидной добавки на высокотемпературную микротвердость, тепло - и температуропроводность керамики Si_3N_4 исследовано в работе [114]. Установлено, что величина высокотемпературной микротвердости по Виккерсу для образцов, содержащих оксид иттрия, на много выше, чем у образцов с добавкой оксида магния. Резкое уменьшение микротвердости имеет место при температуре около $750^\circ C$ для образцов, содержащих оксид магния, и около $900^\circ C$ для образцов с добавкой оксида иттрия. Такое снижение микротвердости объясняют снижением вязкости стекловидной фазы на границах зерен при нагревании до указанных

температур. Установлено так же, что с увеличением содержания оксида иттрия в керамике нитрида кремния наблюдается снижение величины микротвердости. Показано, что величина теплопроводности нитрида кремния без добавки выше, чем с добавкой оксидов иттрия и магния. Низкую теплопроводность образцов нитрида кремния с добавкой объясняют наличием стекловидной фазы с низкой теплопроводностью [114].

Коэффициент линейного термического расширения нитрида кремния зависит от состава и содержания вводимой добавки и меняется в широких пределах. С увеличением содержания оксида наблюдается рост величины КЛТР (табл. 6) [114].

1.2.4. Особенности формирования микроструктуры керамики Si_3N_4 и ее влияние на физико-механические характеристики

Наиболее важной характеристикой из всех свойств нитрида кремния для его использования во многих областях является прочность. Прочность твердых тел, как известно, обусловлена силами взаимодействия между атомами или ионами, составляющими тело. Прочность зависит от природы самого материала, вида напряжённого состояния, условий эксплуатации и является структурно-чувствительной характеристикой [60, 115].

Si_3N_4 - типичный хрупкий материал. Разрушение таких материалов осуществляется возникновением и распространением трещин и подчиняется статистическим закономерностям прочности [7].

При данных условиях эксплуатации, основное влияние на прочность материала оказывает его микроструктура, т.е. размер и форма зерен, количество и распределение фаз [116]. Рассмотрим влияние на прочность некоторых параметров микроструктуры:

а) Влияние на прочность пористости с достаточной точностью можно описать соотношением:

$$P = P_k \text{EXP} (-KP), \quad (7)$$

где P_k - прочность компактного материала, P - пористость, K - const. [115]

Поры, помимо ослабления сечения, могут быть источниками зарождения

трещин.

б) Размер зерен: чем больше зерно, тем больше размер трещины Гриффитса:

$$C=KD, \quad (8)$$

где C -размер трещины, D -размер зерна, K -const,

и тем меньше напряжение, необходимое для распространения трещины через границу зерна, т. к. напряжение обратно пропорционально квадратному корню из длины трещины C [117].

в) Форма зерна: прочность имеет высокое значение, как правило, при высокой вязкости разрушения материала - K_{1c} . Величина K_{1c} пропорциональна количеству энергии, необходимой для образования новой поверхности путем разрушения и зависит от хода разветвления трещины, а это связано с формой зерна. При наличии зерен округлой формы, близкой к шарообразной. трещина распространяется прямо, не разветвляясь, керамика имеет низкую вязкость разрушения. При игольчатой форме кристаллов происходит разветвление трещины и K_{1c} высока [4].

Следовательно, для получения высокой прочности материала необходимо регулировать его микроструктуру. Микроструктура материала зависит от состава исходного сырья и условий проведения технологического процесса.

Si_3N_4 , как и другие твердые тела с ковалентной связью, спекаются с помощью диффузионного механизма массопереноса, но коэффициенты самодиффузии у таких материалов очень низки даже при высоких температурах (более $1700^\circ C$), когда уже заметна диссоциация. При спекании без активаторов происходит очень незначимое повышение плотности и прочность крайне низка [39]. Поэтому практически во всех методах получения плотных материалов и изделий из Si_3N_4 используют активаторы спекания - оксиды и нитриды металлов: MgO , BeO , Al_2O_3 , Y_2O_3 , CeO_2 , $BeSiN_2$, AlN и др. Это позволяет получать изделия с относительной плотностью более 80-90 % при более низких температурах [7]. Между Si_3N_4 и добавками происходят соответствующие реакции, или сами добавки расплавляются, или с их участием образуется жидкая фаза [98]. До $1500-1600^\circ C$ основной вклад в усадку дает

перегруппировка частиц в присутствии жидкой фазы на границах зерен. При более высоких температурах усиливаются процессы растворения - осаждения, при этом наблюдается растворение мелких зерен и осаждение их на крупных [7].

Также для формирования микроструктуры имеет значение гранулометрический и фазовый состав исходной шихты, условия смешения и помола [119, 120]. Если в исходном материале высокое содержание альфа-формы (>70%) рост игольчатых кристаллов бэта- формы идет достаточно интенсивно [121-124]. Для получения материала с высокими механическими характеристиками, как при комнатной, так и повышенных температурах, необходимо ограничивать содержание примесей в исходной шихте: Са, Al, Fe - не более 0,05-0,12 %, 0.2 % и 1 %, соответственно. Концентрация примесей щелочных металлов и кислорода должна быть наименьшей [7]. Это связано с тем, что значительное содержание примесей снижает при спекании вязкость стеклофазы, что способствует формированию частиц β - Si_3N_4 преимущественно округлой формы. Крупнозернистые порошки приводят к образованию микроструктуры скелетного типа с крупным зерном, что не позволяет достичь высоких значений плотности [42]. Для повышения прочности спеченного материала также необходимы узкий зерновой состав исходной шихты [125], высокое качество помола и смешения [106].

Исследования показали, что наиболее эффективно на уплотнение нитрида кремния влияет использование добавок MgO, Al_2O_3 , Y_2O_3 и их комбинации. Наибольшее уплотнение достигается за счёт Al_2O_3 и MgO благодаря образованию с их участием при спекании низковязкой стеклофазы, но одновременно эти добавки сильно снижают высокотемпературную прочность керамики из-за снижения температуры плавления и вязкости межзеренной стеклофазы [127, 128].

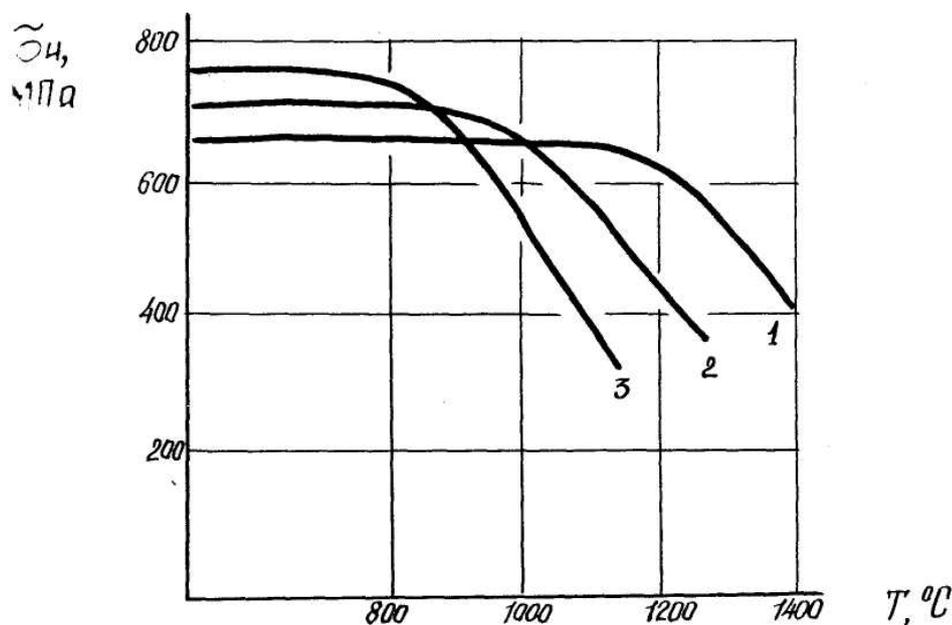


Рис. 6. Прочность материалов на основе Si_3N_4 от температуры с добавкой: 1 - Y_2O_3 ; 2 - Al_2O_3 ; 3 - MgO .

Из данных рисунка 6, полученных при использовании технологии горячего прессования, видно, что для повышения высокотемпературной прочности лучше использовать Y_2O_3 . Также часто используется система Si_3N_4 - Al_2O_3 - Y_2O_3 , которая может быть относительно легко уплотнена. Система обладает высоким уровнем эксплуатационных характеристик и легко кристаллизуется с образованием высокотемпературных силикатов иттрия и алюмоиттриевого граната $\text{Y}_2\text{Al}_5\text{O}_{12}$. Для системы Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3 , спекающейся по жидкофазному механизму, в целом характерна при спекании реализация описанных выше закономерностей формирования микроструктуры, как при использовании технологий спекания при давлении азота близком к атмосферному, компрессионного спекания, так и при использовании других методов уплотнения, таких как горячее прессование, ГИП и др. Поэтому, дальнейшее описание механизма формирования микроструктуры рассматриваемой системы, будет иллюстрировано работами, в которых использовались различные технологии.

В работе [129], на основе механизмов жидкофазного спекания и формирования микроструктуры при горячем прессовании, разработан метод

количественной оценки микроструктур, состоящих из удлиненных зерен, например, плотного Si_3N_4 , статистически учитывающий размеры и соотношение сторон кристаллов. Метод применен для оценки зависимости характеристик микроструктуры от типа и содержания стеклообразующих добавок (Y_2O_3 - Al_2O_3 , Y_2O_3 , MgO). В случае материала, содержащего лишь Y_2O_3 , достигнутая плотность довольно низка, характеристики микроструктуры и механические свойства в основном определяются пористостью. При добавке всего 3 мас.% Al_2O_3 достигается максимальная плотность и, следовательно, вариации механических свойств при более высоких концентрациях Al_2O_3 определяются изменениями морфологии и размеров зерен, обусловленными количеством и вязкостью жидкой фазы.

Вязкость при температуре спекания уменьшается с увеличением содержания Al_2O_3 и повышением при этом количества жидкой фазы. Рост зародышей β - Si_3N_4 зависит от скорости растворения α - Si_3N_4 и диффузии кремния и азота к зародышам. Обе величины растут с уменьшением вязкости, то есть увеличением концентрации Al_2O_3 и количества жидкости. Чем ниже вязкость, тем быстрее диффузия уменьшает пресыщение жидкости кремнием и азотом. Ускоряется рост кристаллов. Механизм роста зерен меняется, и морфология частиц меняется от удлиненной к равноосной. В этом случае возрастает роль энергии поверхности раздела фаз, способствующей сфероидизации частиц. Этот фактор - стремление энергии поверхности раздела превратить частицы в глобулярные, - объясняет и придание частицам β - Si_3N_4 более изометричной формы при увеличении времени и температуры спекания.

Закономерности изменения прочности и трещиностойкости керамики системы Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3 при варьировании концентрации и соотношения добавок Y_2O_3 и Al_2O_3 исследованы в работе [130]. На рисунках 7 и 8 показаны зависимости размера частиц β - Si_3N_4 и отношения длины к толщине, а также прочности и трещиностойкости от содержания Al_2O_3 при постоянном (6 %) содержании Y_2O_3 . На рисунке 7 видно, что с повышением содержания Al_2O_3 уменьшаются и длина, и соотношение сторон кристаллов β - Si_3N_4 , что

свидетельствует о превращении их в более равноосные. На рисунке 8 видно, что с повышением содержания Al_2O_3 и прочность и трещиностойкость керамики проходят через максимум. Автор объясняет эти данные тем, что при малом содержании Al_2O_3 рост и прочности и трещиностойкости связан с повышением плотности керамики.

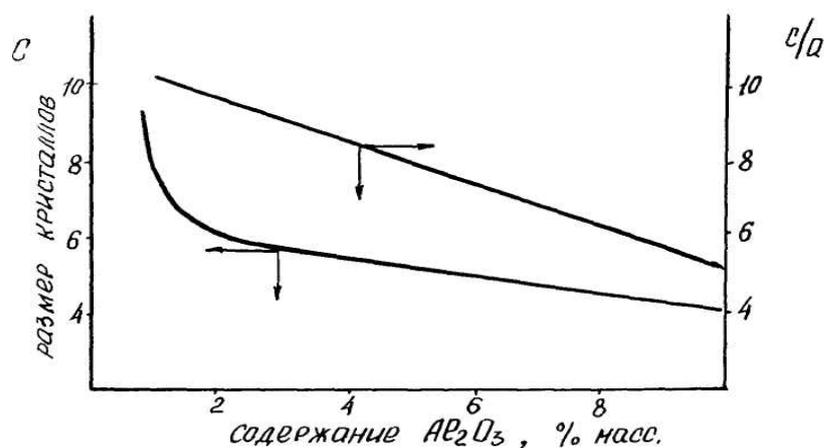


Рис. 7. Зависимость длины кристаллов и соотношения c/a от содержания Al_2O_3 .

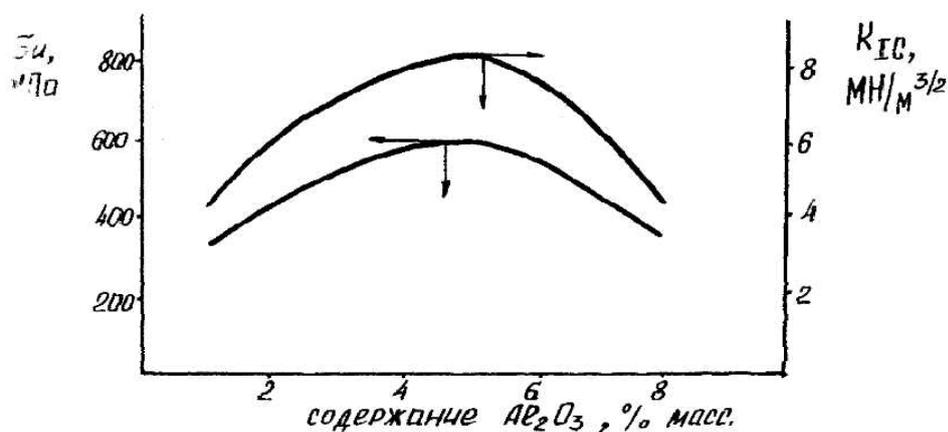


Рис. 8. Зависимость прочности и трещиностойкости Si_3N_4 от содержания Al_2O_3 .

При достижении максимальной плотности, трещиностойкость и прочность максимальны. С дальнейшим повышением содержания Al_2O_3 происходит формирование в керамике более равноосных зерен $\beta-Si_3N_4$, что снижает прочность и трещиностойкость. Если в керамике повышать содержание Y_2O_3 (рис. 9), то прочность керамики после достижения

определенной величины практически не меняется, трещиностойкость продолжает расти. На рисунке 6 видно, что при введении в керамику Al_2O_3 наблюдается некоторый рост низкотемпературной прочности, что связано с повышением плотности материала. Вместе с тем снижается высокотемпературная прочность из-за снижения температуры плавления и вязкости межзеренной стеклофазы.

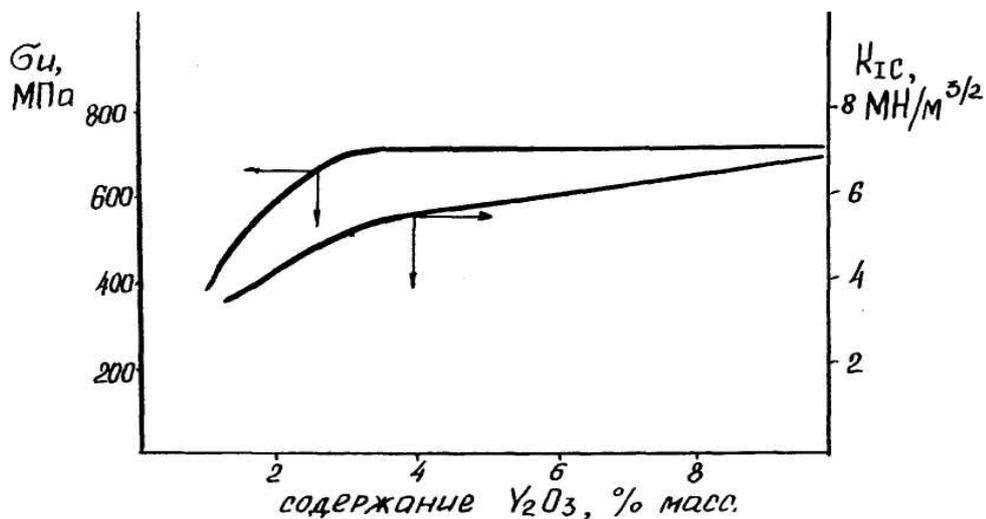


Рис. 9. Зависимость прочности и трещиностойкости от содержания Y_2O_3 .

Таким образом, на основании приведенных выше литературных данных можно сделать вывод о том, что для получения спеченной керамики системы $Si_3N_4-Y_2O_3-Al_2O_3$ с высокой прочностью и трещиностойкостью необходимо использовать относительно небольшие количества активаторов спекания, при этом содержание Al_2O_3 должно быть минимально необходимым для полного уплотнения керамики (табл. 7 и 8).

Табл. 7. Значения трещиностойкости керамики на основе нитрида кремния с различными спекающими добавками.

Состав	Параметры обжига	Трещиностойкость	Ссылка
Si_3N_4 с 3 мас.% MgO + 1.5мас.% Al_2O_3 + 5 мас.% SiO_2	1780°C выдержка 1.5 и 3 ч, под давлением азота	5.8±0.6 МПа·м ^{1/2} , 1750°C, 1.5 ч, 6.4±0.5 МПа·м ^{1/2} , 1780°C, 3 ч	[131]
Si_3N_4 +5 мас.% MgO +4	ГП при 1700°C,	7.5 МПа·м ^{1/2}	[132]

мас.% Y ₂ O ₃	выдержка 60 мин		
Si ₃ N ₄ + SiO ₂ + Yb ₂ O ₃ (мольное соотношение 85:10:5)	ГП при 1750°C (под давлением азота 0.1 МПа)	6.3 МПа·м ^{1/2} с нагрузкой 98N 9.1 МПа·м ^{1/2} с нагрузкой 588N	[133]
Si ₃ N ₄ + 4 мас.% Al ₂ O ₃ + 6 мас.% Y ₂ O ₃	SPS 1500°C, 3 мин, давление 50 МПа	5.2 МПа·м ^{1/2}	[134]
Si ₃ N ₄ + 4 мас.% Al ₂ O ₃ + 6 мас.% Y ₂ O ₃ + 1 мас.% MWNT	СПС 1500°C, 5 мин, давление 50 МПа	5.3 МПа·м ^{1/2}	[134]
Si ₃ N ₄ + 6 мас.% Y ₂ O ₃ + 1 мас.% Al ₂ O ₃ + 0 и 0.5% порошка углерода	ГИП 1850°C, выдержка 6 ч под давлением азота 2 МПа	5.1 МПа·м ^{1/2} 0% порошка углерода 6.6 МПа·м ^{1/2} 0.5% порошка углерода	[135]
Si ₃ N ₄ -TiN + Y ₂ O ₃ (6 мас.%) и Al ₂ O ₃ (2 мас.%)	ГП 1800°C, выдержка 2 ч в атмосфере азота	6.5 МПа·м ^{1/2}	[136]
Si ₃ N ₄ + 9 мас.% Y ₂ O ₃ + 3 мас.% Al ₂ O ₃	В графитовой печи в засыпке порошка Si ₃ N ₄ в атмосфере N ₂ при 1780-1800°C, выдержка 2 ч	6.6 МПа·м ^{1/2}	[137]
Si ₃ N ₄ + 9 мас.% Y ₂ O ₃ + 3 мас.% Al ₂ O ₃ (10 мас.% α-Si ₃ N ₄)	В графитовой печи в засыпке порошка Si ₃ N ₄ в атмосфере N ₂ при 1780-1800°C,	6.6 МПа·м ^{1/2}	[137]

	выдержка 2 ч		
$\text{Si}_3\text{N}_4 + 9 \text{ мас.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3 + 3 \text{ мас.}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$	Микроволновый обжиг 2.45 Гц, 1800-1825°C, 27 ч Обычное спекание при 1800-1825°C, 27 ч	5.3±0.2 до 8.8±0.4 МПа·м ^{1/2} 5.0±0.3 и 7.7±0.4 МПа·м ^{1/2}	[138]
$\text{Si}_3\text{N}_4 + 9 \text{ мас.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3 + 3 \text{ мас.}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$	Обжиг при 1950°C, выдержка 3 ч под давлением азота 1.3 МПа и отжиг при 1150 или 1600°C в течение 5 или 20 ч в графитовой или микроволновой печи	4.5 МПа·м ^{1/2}	[139, 140]
$\text{Si}_3\text{N}_4 + 6 \text{ мас.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3 + 2 \text{ мас.}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$		8 МПа·м ^{1/2}	[139, 140]
$\text{Si}_3\text{N}_4 + 10 \text{ мас.}\% \text{ CeO}_2 + \beta\text{-Si}_3\text{N}_4 (0, 1, 3, 5 \text{ мас.}\%)$	Обжиг при 1800°C с выдержкой 1, 2, 4 и 6 ч	8.4 МПа·м ^{1/2} выдержка 4 ч (3 мас.% $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$) 7.5 МПа·м ^{1/2} выдержка 6 ч (3 мас.% $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$) 6.1 МПа·м ^{1/2} выдержка 2 ч (3 мас.% $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$) 5.0 МПа·м ^{1/2} выдержка 4 ч (3 3 мас.% $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$)	[141]
$\text{Si}_3\text{N}_4 + 6 \text{ мас.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$	ГИП 1750°C	4.2 МПа·м ^{1/2}	[142]

$\text{Si}_3\text{N}_4 + 6 \text{ мас.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3 + 2 \text{ мас.}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$	ГИП между 1850 и 2000°C	От 7.5 ± 0.3 до $8.4 \pm 0.3 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$	[143]
$\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{Sr}_2\text{La}_4\text{Yb}_4(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$	ГИП между 1850 и 2000°C	От 4.3 ± 0.2 до $7.5 \pm 0.7 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$	[143]
SNY14 (84.99 мас.% $\text{Si}_3\text{N}_4 + 5.21 \text{ мас.}\% \text{ SiO}_2 + 9.79 \text{ мас.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3$)	Обжиг при 1800°C под давлением азота 1,8 МПа	$7.3 \pm 0.7 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ (30мин) $7.1 \pm 0.5 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ (60мин) $5.7 \pm 0.1 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ (240мин)	[144]
82.54 мас.% $\text{Si}_3\text{N}_4 + 5.04 \text{ мас.}\% \text{ SiO}_2 + 12.42 \text{ мас.}\% \text{ R}_2\text{O}_3$	Обжиг при 1800°C под давлением азота 1,8 МПа	$7.5 \pm 0.6 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ (30мин) $6.5 \pm 0.3 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ (60мин) $5.8 \pm 0.6 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ (240мин)	[144]

Таблица 8. Значения прочности при изгибе керамики на основе нитрида кремния с различными спекающими добавками.

Состав	Параметры обжига	Прочность на изгиб	Ссылка
$\text{Si}_3\text{N}_4 + 3 \text{ мас.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3 + 3 \text{ мас.}\% \text{ MgAl}_2\text{O}_4$	Обжиг в интервале 1700 с 1760°C	820 МПа от комнатной температуры до 1000°C	[145]
$\text{Si}_3\text{N}_4 + 4 \text{ мас.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3 + 4 \text{ мас.}\% \text{ MgAl}_2\text{O}_4$	Обжиг в интервале 1700 с 1760°C	700 МПа от комнатной температуры до 1000°C	[145]
SN-88 (NGK) SN-252 (Kyocera)	ГП в атмосфере азота 1600-1800°C	790 МПа (20°C); 760 МПа (1400°C)	[146]

SN-84		615 МПа (20°C); 491 МПа (1371°C) 938 МПа (20°C); 846 МПа (1200°C)	
SN-50	ГП	520 МПа (20°C) 330 МПа (1000°C)	[147, 148]
SN-81	ГП	690 МПа (20°C) 690 МПа (1000°C) 590 МПа (1200°C) 270 МПа (1300°C)	[147, 148]
SN-84H	ГП и затем ГИП	930 МПа (20°C) 900 МПа (1000°C) 900 МПа (1200°C) 600 МПа (1300°C)	[147, 148]
SN-88	ГП	790 МПа (20°C) 770 МПа (1000°C) 770 МПа (1200°C) 760 МПа (1400°C)	[147, 148]
GPSSN-NTK EC-141	Спекание под давлением газа	900 МПа (20°C) 850 МПа (800°C) 740 МПа (1000°C)	[149]
$Si_3N_4 + Y_2O_3/SiO_2$	Обжиг при 1800°C, выдержка 30, 60, и 240 мин под давлением азота 1,8 МПа	402 МПа (20°C); 241 МПа (1200°C) 30 мин 437 МПа (20°C); 231 МПа (1200°C) 60 мин 469 МПа (20°C); 219 МПа (1200°C) 240 мин	[144]
$Si_3N_4 + R_2O_3/SiO_2$	Обжиг при 1800°C, выдержка 30, 60, и 240	394 МПа (20°C); 289 МПа (1200°C) 30 мин	[144]

	мин под давлением азота 1,8 МПа	491 МПа (20°C); 315 МПа (1200°C) 60 мин 500 МПа (20°C); 303 МПа (1200°C) 240 мин	
Si ₃ N ₄ + 4 мас.% Al ₂ O ₃ + 6 мас.% Y ₂ O ₃	Обжиг и затем ГИП при 1700°C	200 МПа (20°C)	
Si ₃ N ₄ + 3 мас.% Y ₂ O ₃ + 1 мас.% Al ₂ O ₃	Обжиг при давлении азота 1 МПа при 1900°C, выдержка 10 ч	564 МПа (20°C)	[150]
Si ₃ N ₄ (SN-237)	Обжиг при давлении газа + ГИП	939-1019 МПа при 20°C	[151]
Si ₃ N ₄ + Lu ₂ O ₃ (SN-281)	Обжиг при давлении газа + ГИП	687-725 МПа при 20°C	[151]
Si ₃ N ₄ + Lu ₂ O ₃ (SN-282)	Обжиг при давлении газа + ГИП	720 МПа	[152]

Наиболее часто используют комбинации добавок на основе Y₂O₃. Средняя температура обжига такой керамики составляет 1750°C. Наилучшие высокотемпературные свойства отмечены у керамики, полученной сначала методом горячего прессования, а затем дополнительно уплотненной методом горячего изостатического прессования. Содержание добавки Y₂O₃ не превышало 8 мас.%. Прочность при изгибе при температуре 1400°C составила 760 МПа. Данный материал прошел испытания в качестве ротора газовой турбины. Ротор турбины выдержал испытание с окружной скоростью 500 м/с при 1400°C и был рекомендован для применения в серийном производстве. Но данный «двойной» способ получения керамики очень энергозатратный.

Прочность керамических материалов на основе нитрида кремния, получаемых с помощью активированного спекания, начинает сильно снижаться при температурах 1000-1200°C [7]. Это происходит, прежде всего, из-за

размягчения межзёренной стеклофазы [39]. Процессы пластической деформации в материале по межзёренным границам приводят к образованию новых микротрещин и их медленному росту [130]. Если количество стекла на границах зерен мало, то падение прочности с ростом температуры уменьшается [131, 153]. Следовательно, необходимо уменьшать содержание активаторов спекания, так как именно они ответственны за объём образующейся стеклофазы [39]. По мере снижения содержания добавок прочность материала при комнатной температуре ухудшается, но зато повышается при высокой, т.е. содержание активаторов спекания должно быть как можно меньшим, но достаточным для получения высокой плотности [129]. Так, в работе [154], указывается, что для хорошего спекания материала с повышенной механической прочностью достигающей 800 МПа при высоких температурах (1000 °С) достаточно содержания в нем 3 мас.% Y_2O_3 + 3 мас.% $MgAl_2O_4$. А в работе [155] показано, что использование небольшого количества оксидов - активаторов (5 % Y_2O_3 , 2 % Al_2O_3) для получения плотной керамики требует использования для спекания более высокой температуры и повышенного давления азота для снижения диссоциации нитрида кремния и устранения его разрыхляющего воздействия на спекаемые образцы. Материал имеет при 1200°С прочность при поперечном изгибе 520 МПа (табл. 8).

Одним из эффективных методов повышения высокотемпературной прочности является максимально полный перевод межзёренных фаз в кристаллическое состояние. Образование кристаллических фаз начинается уже в процессе спекания, особенно на заключительном этапе снижения температуры. Наиболее оптимальным способом повышения степени кристалличности спеченной плотной керамики является проведение изотермических выдержек при температурах ниже температур спекания и плавления кристаллических фаз, которые могут образоваться в исследуемых системах.

Авторы, изучавшие процессы кристаллизации межзёренных фаз в материалах на основе нитрида кремния, приводят различные оптимальные

режимы. Так в работе [53] исследовалась кристаллизация межзёренных фаз в материале типа Si-Al-Y-O-N в окислительной атмосфере и в азоте без засыпки и в засыпке порошка нитрида кремния. Показано, что практически полная кристаллизация наблюдается после 100 часов отжига в засыпке Si_3N_4 при 1250°C .

1.2.5. Области применения керамики на основе нитрида кремния

В течение последних 40 лет на основе Si_3N_4 разработаны керамические материалы от экзотических до коммерческих и спрос на их применение увеличивается. В настоящее время, наиболее важным является рынок режущих инструментов; далее следует рынок компонентов двигателей, подшипников, устройств штамповки и обработки металлов, и газовых турбин. Области применения керамики Si_3N_4 приведены на рисунке 10 и в таблице 9.

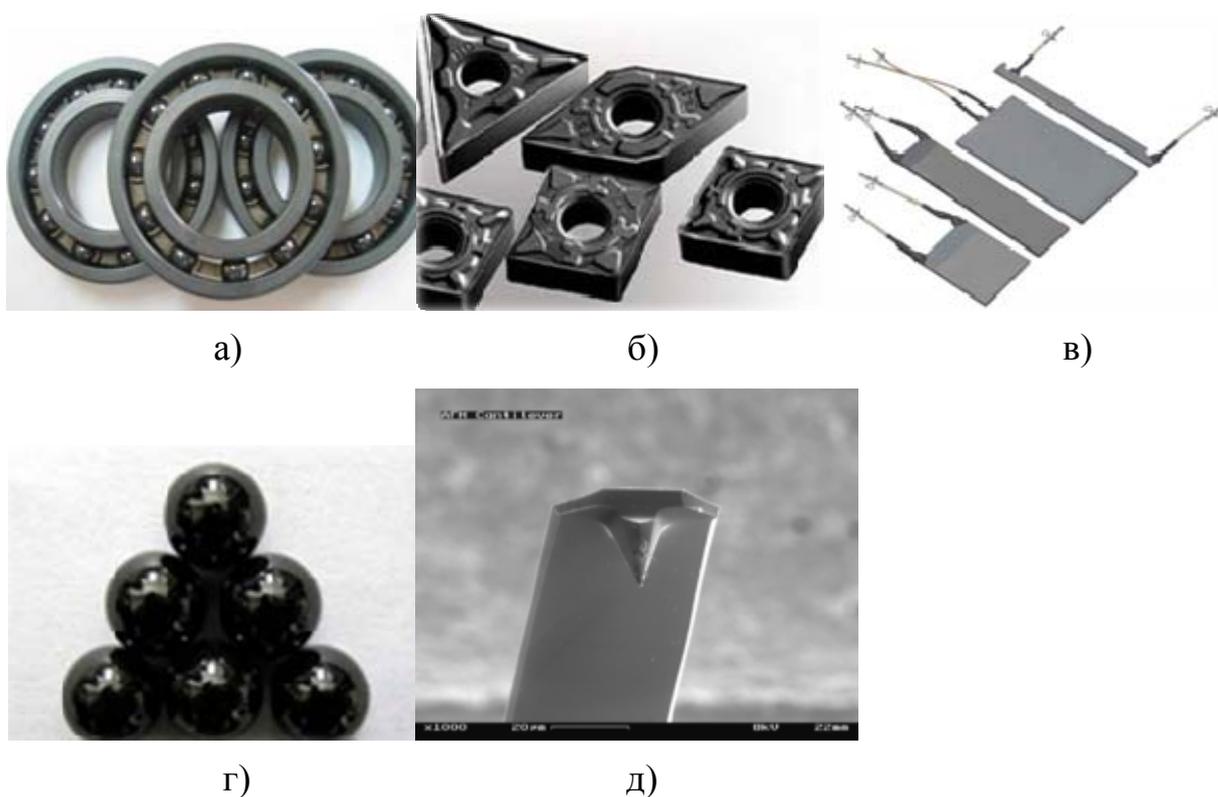


Рис.10. Изделия из нитрида кремния: а) подшипники; б) инструмент; в) электронагревательный элемент; г) мелящие тела; г) кантилевер.

Приблизительное представление о рынке, доле различных приложений могут быть получены из потребления исходного порошка нитрида кремния. Одна треть общего объема производства порошков Si_3N_4 (300-350 т в 1998)

была использована для производства режущих инструментов, 25% - для компонентов двигателя, 25 % - для обработки металла и износостойких деталей и 2 % для шариковых подшипников.

Оставшиеся 10 % используется в исследованиях [156]. Керамика на основе Si_3N_4 покрывает лишь 1 % от общего объема рынка передовых керамических материалов, т. е. электронных и конструкционных приложений, но около 5 % конструкционной керамики. Они имеют самые высокие темпы роста среди конструкционной керамики [156-158].

Использование Si_3N_4 керамических компонентов в двигателях в настоящее время рассматривается более реалистично, чем в прошлом. Адиабатическое цельнокерамические двигатели, как это было предложено, не были реализованы, но есть постоянные усилия по улучшению конструкция этого двигателя [159, 160]. Кроме того, производство более 300000 турбокомпрессоров в год в начале 1990-х годов в Японии не привело к серийному производству для легковых автомобилей [160, 161]. Но развитие компонентов для различных двигателей все еще находятся в развитии. Соединение форсунок, контрольные шары, тормозные колодки и ролики топливного насоса используется в дизельных двигателях для грузовиков и производятся в количестве нескольких тысяч штук в месяц в течение многих лет [162, 163]. Эти приложения не используются при высоких температурах, но очень полезны в связи с уменьшение износа и веса. Кроме того, в недавно разработанном насосе высокого давления-впрыска топливной системы, клапан пластины из керамики Si_3N_4 используется для уменьшения износа [164].

Таблица 9. Области применения материалов на основе нитрида кремния

Область применения	Применение	Ссылка
Резка	Режущий инструмент для токарных и фрезерных работ по металлу, никелевых жаропрочных сплавов;	[165], [157], [166]

	гранулирование полимеров, резка текстиля и волокон	
Подшипники и уплотнения	Шариковые подшипники специально для высокоскоростных, высокожестких приложений; в отсутствие или низком содержании смазки (вакуумные насосы, наконечники бормашины); в условиях агрессивной среды (пищевая промышленность, химия, металлургия), высоких и низких температур	[167], [157], [168], [169]
Металлургия	Различные части в промышленности алюминия (компоненты насосов, работающих в различных металлах Al, Pb), штифты и другие части для сварочных работ, РБСН огнеупорных материалов, приспособления для пайки электронных компонентов, приспособления для уплотнения стекла. Термопарные чехлы и трубки, тигли	[156, 157], [168]
Обработка металлов	Ролики для холодной прокатки, пуансоны, матрицы, пробки, оправки (Fe, Al, Cu)	[161] [170], [171]
Автомобильная промышленность	Свечи накаливания для дизельных двигателей и дополнительного отопления автомобиля; части топливной форсунки, клапаны, компоненты арматуры, тормозные	[172, 162, 163, 159, 173]

	колодки, ротор турбокомпрессора; прокладки камеры сгорания	
Авиационные двигатели	Керамические форсунки турбины в ВСУ (Вспомогательная силовая установка двигателя). Уплотнения бегунов, установленных в разных бизнес самолеты, таких производителей как Falcon, Citation и Learjet. Керамическая прокладка масляного насоса улучшения холодного старта двигателя на ВСУ на Boeing 777 и 737 и всех Airbus. Контакты резака, которые используются в качестве безопасности воздушных турбинных стартеров. Индикатор износа на щеток стартера ВСУ Airbus с 1997 года	[174, 175]
Космические технологии	Турбонасос космического челнока; окна радара для ракет	[176]
Электронная промышленность	Тонкие пленки для изоляции барьеров или масок для процессов травления полупроводниковых производств. Материалы на основе нитрида кремния используются в качестве источника белого света.	[177]
Химическая и нефтяная промышленности	Различные химические детали машин: клапаны герметизации, микрофильтры, пористые материалы с высокой прочностью и химической	[170] [178, 179] [170]

	стойкостью. Износостойкие детали (футеровка мельниц, мелящие тела)	
Газовая турбина	Турбины с выходящей мощностью 300 кВт	[160, 180]
Бытовое применение	Электрические плиты с интегрированным нагревателем для приготовления пищи на кухне и путешествии (система низкого напряжения)	[181]

Издержки производства являются главной проблемой в применении Si_3N_4 керамики. Производство малых серий дороже по сравнению с существующими материалами. Это связано с одной стороны с высокой стоимостью сырья и с другой стороны с технологиями производства. В последние несколько лет, были сделаны существенные улучшения в технологии производства, и было показано, что массовое производство может существенно снизить стоимость [176]. Улучшения свойств и технологии производства могут привести к увеличению применения Si_3N_4 керамических компонентов в двигателях. Они могут быть изготовлены с высокой надежностью, как показано обширной серией тестов клапанов двигателей внутреннего сгорания, проведенных на нескольких тысячах автомобилей C200 1600-ML Daimler-Chrysler, с пробегом более чем в несколько миллионов миль [173, 176]. Более высокая стоимость производства керамических клапанов по сравнению со стальными, а также изменение в дизайне двигателя, причины, по которым массовое производство не было достигнуто до сих пор. Тем не менее, существуют испытания двигателей малого веса и высокой эффективности загрузки с Si_3N_4 керамическими клапанами [173, 176]. О высокой надежности Si_3N_4 керамики свидетельствуют гибридные подшипники в основном насосе двигателя космического челнока [176] и

различные компоненты вспомогательных энергоблоков самолетов [174, 175]. Применение керамики Si_3N_4 в качестве компонентов для газовых турбин находится в активном развитии. Первые успешные испытания этих компонентов были проведены при температуре 1350°C на входе в турбину. Дальнейшее совершенствование КПД турбины требует более высокой температуры на входе в турбину, для этого необходимо дополнительное покрытие. Тонкие пленки и покрытия из нитрида кремния находят все большее применение в электронике, электрических диффузионных барьерах или в качестве маски для травления. Si_3N_4 покрытия, полученные плазменно-химическим осаждением паров, чаще используются в кремниевых фотоэлементах, как пассивное антибликовое покрытие [182]. Низкая стоимость порошков Si_3N_4 и передовых технологий обработки облегчает производство материалов с прочностью на изгиб 800 МПа для изготовления кухонных плит со встроенными нагревающими элементами. Эти плиты являются центральным компонентом эффективности кухонных систем, позволяющим автоматическое управление процессом приготовления [181]. Интересное применение Si_3N_4 порошков в качестве пенообразователя в производстве вспененного стекла, которое используется, начиная от микроэлектронных устройств до огнестойких, не содержащих волокна, изоляционных материалов для зданий [183]. Низкокачественный Si_3N_4 порошок используется в металлургической промышленности для увеличения содержания азота в металле, что также расширяет возможность для применения переработанной Si_3N_4 керамики. Наибольшее количество Si_3N_4 по весу применяется в огнеупорах на основе карбида кремния со связкой нитрида кремния, которые производятся в количестве 20000 т / год [177].

1.3. Выводы по обзору литературы

Высокоплотные материалы на основе нитрида кремния находят широкое применение в различных отраслях промышленности, в том числе для эксплуатации в таких жестких термомеханических условиях, как в элементах горячей зоны двигателей, резцах, подшипниках и др.

Вместе с тем закономерности формирования микроструктуры и фазового состава таких материалов исследовались преимущественно с использованием технологии горячего прессования, что обуславливает необходимость дополнительных исследований для выяснения оптимальных условий формирования материалов данной системы с использованием других технологий и, в частности, технологии горячего шликерного литья и последующего спекания. Это тем более целесообразно, так как при организации массового производства изделий с использованием технологии горячего прессования появляются большие технологические и экономические проблемы в связи с технологическими ограничениями по изготовлению сложнопрофильных изделий и большими объемами механической обработки.

В литературе практически не приводятся результаты сравнительного исследования различных типов порошков $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и их влияния на микроструктуру и характеристики материалов, получаемых по различным технологиям формования заготовок и последующего печного спекания. Достижение высоких эксплуатационных характеристик нитридной керамики может быть обеспечено применением в качестве исходного сырья порошков, свойства которых отвечают следующим требованиям:

- высокое содержание основного продукта (низкое содержание кремния, оксидов металлических элементов, кислорода до 1,5 мас. %);
- монофракционность частиц высокой дисперсности;
- высокое содержание α -фазы нитрида кремния.

С целью выбора наиболее перспективного отечественного сырья исследовался порошок нитрида кремния, полученный в ИСМАН методом СВС, с содержанием α -фазы 95 %, удельной поверхностью порошка 7,4 м²/г.

Большой интерес представляет использование для спекания керамики технологии горячего изостатического прессования и микроволнового спекания. Использование последней технологии для синтеза материалов на основе нитрида кремния практически не исследовано, в то же время эта технология является одной из наиболее перспективных для получения высококачественных

материалов любой формы и размеров и изделий с высоким экономическим эффектом.

Однако получение плотноспеченной керамики на основе нитрида кремния затруднено в связи с высокой степенью его диссоциации при обжиге. Поэтому для получения плотноспеченного нитрида кремния требуются добавки, способствующие уплотнению образцов при температурах ниже температуры начала значительной диссоциации нитрида кремния. Керамика на основе нитрида кремния активно используется в машиностроении, авиации, космонавтике как материал, имеющий высокие показатели по механической прочности при высоких температурах, ударной и термической стойкости. Основной проблемой получения керамики из нитрида кремния служит трудность спекания нитрида кремния в связи с высокой долей ковалентной связи и активной диссоциацией при температурах близких к температуре плавления. С целью достижения высокой плотности керамики используют ультрадисперсные порошки нитрида кремния, синтезированные различными методами, а так же проводят спекание в условиях повышенного давления (в газостате, компрессионной печи или методом горячего прессования). С той же целью применяют, в качестве активирующих, добавки соединений алюминия, кальция, лития, магния, иттрия и др.

Существует несколько подходов для получения новых материалов на основе нитрида кремния:

- применение новых методов получения исходных порошков нитрида кремния;
- использование новых спекающих добавок, ранее не применявшихся для получения керамики на основе нитрида кремния;
- применение новых методов синтеза ранее известных спекающих добавок для следующих целей: снижения количества вводимой добавки, снижения температуры спекания без ухудшения свойств материала, улучшение свойств материала;
- применение новых методов обжига керамики на основе нитрида кремния.

На основании литературных данных, в своей работе мы попытаемся

осуществить сразу два критерия получения новых материалов. Это: использование новой спекающей добавки и применение нового метода обжига керамики на основе нитрида кремния.

Поскольку образование сиалоновых фаз в процессе спекания способствует уплотнению материалов на основе нитрида кремния, представляет интерес использование в качестве спекающей заранее синтезированной добавки в системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$. Эта добавка была выбрана из следующих соображений:

- применение заранее синтезированной добавки известного состава E_2 с температурой плавления эвтектики 1597°C . Эта температура находится в области α - β -перехода нитрида кремния. Мы предполагаем что появление жидкой фазы во время α - β перехода будет сдерживать рост кристаллов, а также позволит снизить температуру спекания материала до 1600 - 1650°C ;

- при взаимодействии данной добавки с нитридом кремния будет образовываться Са-сиалон, который заполнит межзеренное пространство. Са-сиалон один из наиболее стойких к окислению в ряду сиалонов [184]. Механические свойства Са-сиалон ниже чем у нитрида кремния, прочность на изгиб у горячепрессованных материалов составляет около 600 МПа, а микротвердость - 18 ГПа [185]. Но как мы предполагаем, механические свойства будут определяться матрицей нитрида кремния, а межзеренная фаза Са-сиалона будет предотвращать окисление при высоких температурах.

В работе так же предполагается использование нитрида алюминия, который в разных количественных соотношениях будет вводиться в исходную шихту. Его использование обусловлено тем, что добавка нитрида алюминия может повлиять на характер взаимодействия алюминатов кальция с нитридом кремния, и позволит регулировать фазовый состав композитов, т.е. степень превращения $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ и образование α -Са-сиалона или β -Са-сиалона, соотношение которых в керамике будет определять механические свойства. Будет проведено исследование влияния порошка нитрида алюминия разной дисперсности на свойства получаемой керамики.

В данной работе предложен новый метод обжига изделий из нитрида

кремния в СВС-реакторе. Сущность предлагаемого способа заключается в том, что заготовку помещают в реактор и окружают экзотермической шихтой, которая состоит из экзотермически-активной части (порошок кремния) и инертного разбавителя (нитрид кремния) и одного из оксидов металлов II-III группы. Разбавитель обеспечивает требуемые условия спекания, такие как: температура спекания, степень азотирования заготовки и обеспечивают стабильный температурный режим спекания. Изделие спекают в СВС-реакторе в условиях повышенных температур и давлений. Температура термической обработки заготовок может достигать 2100°C, что позволяет провести быстрое спекание без диссоциации нитрида кремния, давление газа внутри реактора при спекании может достигать 150 МПа, что также позволяет уплотнять спекаемые изделия. Дополнительное давление на заготовки будет оказывать и реакционная шихта, которая значительно уплотняется во время процесса горения.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.

2.1. Методы исследования.

2.1.1. Гранулометрический анализ

Гранулометрический анализ проводили при помощи лазерного дифракционного анализатора размера частиц Analysette 22 NanoTec, фирма Fritsch, Германия. Принцип действия прибора основан на методе лазерная дифракции - зависимости угла рассеяния света от размеров частиц (чем больше размер, тем меньше рассеяние). Сквозь кювету с исследуемым образцом проходит лазерный луч, интенсивность рассеянного света снимается с фоточувствительного детектора. Расчеты ведутся по теории Фраунгофера. Альтернативный метод Ми используется для исследования частиц, размеры которых сравнимы с длиной волны лазера.

Параметры прибора: диапазон измерений 0,01÷1000 мкм и 15÷2000 мкм; устройство расширения луча; учет обратного рассеяния; второй лазерный пучок;

- измерение в жидкой и сухой средах в одном приборе;
- длина волны лазера: 655 нм;
- воспроизводимость: $d_{50} \leq 1\%$;
- распределение частиц по размерам и их форма анализируются в ходе одного измерения;
- питание: 100÷240 В, 50÷60 Гц;

2.1.2. Петрографические исследования

Петрографический анализ - определение фазового состава, структуры и текстуры керамических материалов с помощью оптического микроскопа в проходящем или отраженном свете в прозрачных шлифах, пришлифовках и порошках. Наиболее пригодны для петрографического анализа поляризационные микроскопы, позволяющие проводить высокоточную диагностику минералов, в т.ч. при наличии их в ничтожно малых количествах (доли миллиграмма), на основе изучения следующих оптических свойств:

оптической ориентировки, светопреломления, угла и дисперсии оптических осей, окраски, плеохроизма, абсорбции, наличия или отсутствия спайности. Существуют методы количественного петрографического анализа для определения процентного содержания фаз (минералов и стекла). При изучении минералов наиболее удобен линейный метод, основанный на теореме Кавальери. Метод состоит в том, что в плоском сечении образца проводят (фактически или мысленно) систему линий, на которых измеряют отрезки, приходящиеся на зерно каждого минерала в отдельности. При достаточной длине линий суммы отрезков, приходящихся на долю каждого минерала, пропорциональны объемам этих минералов в горной породе. Отрезки суммируют с помощью интеграционного столика, после чего рассчитывают объемы минералов и определяют массовые содержания при известных плотностях.

При изучении исходных порошков применяли методику иммерсионного анализа в проходящем свете на поляризационном микроскопе марки «Полам-211», которая включала определение фазового состава, формы и размера частиц.

2.1.3. Дифференциальный термический анализ (ДТА) и масс-спектрометрический анализ

Исследование процесса окисления керамики на воздухе проводили на синхронном термоанализаторе STA 409 Luxx, сопряженного с квадрупольным масс-спектрометром QMS 403 C Aëolos, фирма Netzsch, Германия.

Синхронный термический анализ (СТА), известный также как дериватография - комплексный метод исследования химических и физико-химических процессов, происходящих в образце в условиях программированного изменения температуры. СТА основан на сочетании дифференциального термического анализа (ДТА), дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и термогравиметрического анализа (ТГА) с использованием дополнительных возможностей таких методов как масс-спектрометрия или термомеханический анализ.

Принцип работы прибора заключается в измерении разности тепловых потоков от исследуемого образца и образца сравнения при линейном нагреве или охлаждении, при одновременном измерении массы образца. Кусочек керамического образца ($m = 0,3 \div 0,5 \text{ г.}$) помещали в аллюндовый тигель и нагревали в камере прибора в воздушной атмосфере (поток воздуха в камеру = 30 мл/мин) от 30°C до 1400°C со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$. Результаты анализа представляли в графическом виде в форме кривых термогравиметрии (ТГ) и дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

Параметры оборудования: система с вертикальной загрузкой; температурный диапазон: от комнатной до 1550°C ; скорость нагревания $0-50^\circ/\text{мин.}$; термопара Pt - 10 % Rh, Pt; точность измерения температуры $0,5^\circ\text{C}$; максимальный вес образца 18 г; рабочие атмосферы: инертная, окислительная, вакуум; тигли платиновые, керамические; разрешение весов 2 мкг.

Анализ газообразных продуктов разложения пробы проводили при помощи масс-спектрометра. Масс-спектроскопия: метод анализа вещества, основанный на определении отношения массы к заряду ионов m/z , образующихся при ионизации пробы материала («взвешивание» молекул вещества). Принцип работы и устройство масс-спектрометра: разделение ионов исследуемого вещества по величинам m/z , измерение этих величин и токов разделенных ионов. Способ ионизации, в основном - электронный удар. Основные части прибора: система ввода пробы (система напуска), ионный источник (образование газообразных ионов исследуемого вещества и формирование ионного пучка), разделительное устройство (масс-анализатор), детектор (приемник ионов), вакуумные насосы, обеспечивающих вакуум в системе прибора, системы управления и обработки данных.

Квадрупольный масс-анализатор осуществляет разделение ионов по их соотношению массы к заряду (m/z), которое в свою очередь определяется траекториями движения ионов, задаваемыми переменным электрическим полем. Квадруполь: 4 параллельно и симметрично расположенных монополя - электроды круглого сечения. К ним попарно в противоположной полярности

подаётся определённая комбинация постоянного и высокочастотного напряжения. Под действием небольшого ускоряющего напряжения (10-20 В) ионы влетают параллельно осям стержней электродов. Под действием осциллирующего поля, задаваемым электродами, они начинают колебаться вдоль осей x и y, амплитуда колебаний возрастает без изменения направления движения. Ионы с высокими амплитудами нейтрализуются при столкновении с электродами. Фиксированную амплитуду приобретают только те ионы, чьи значения m/z будут отвечать определённому соотношению U/V . Последнее позволяет им свободно перемещаться в квадруполье и быть в конечном итоге детектируемыми.

2.1.4. Исследование процесса линейной усадки при спекании

Измерение линейного термического расширения образцов проводили на dilatометре DIL 402 C с вакуум-плотной печью (Netzsch, Германия), обеспечивающей съёмку вплоть до температур 2000°C в атмосфере азота или аргона (рис. 11).

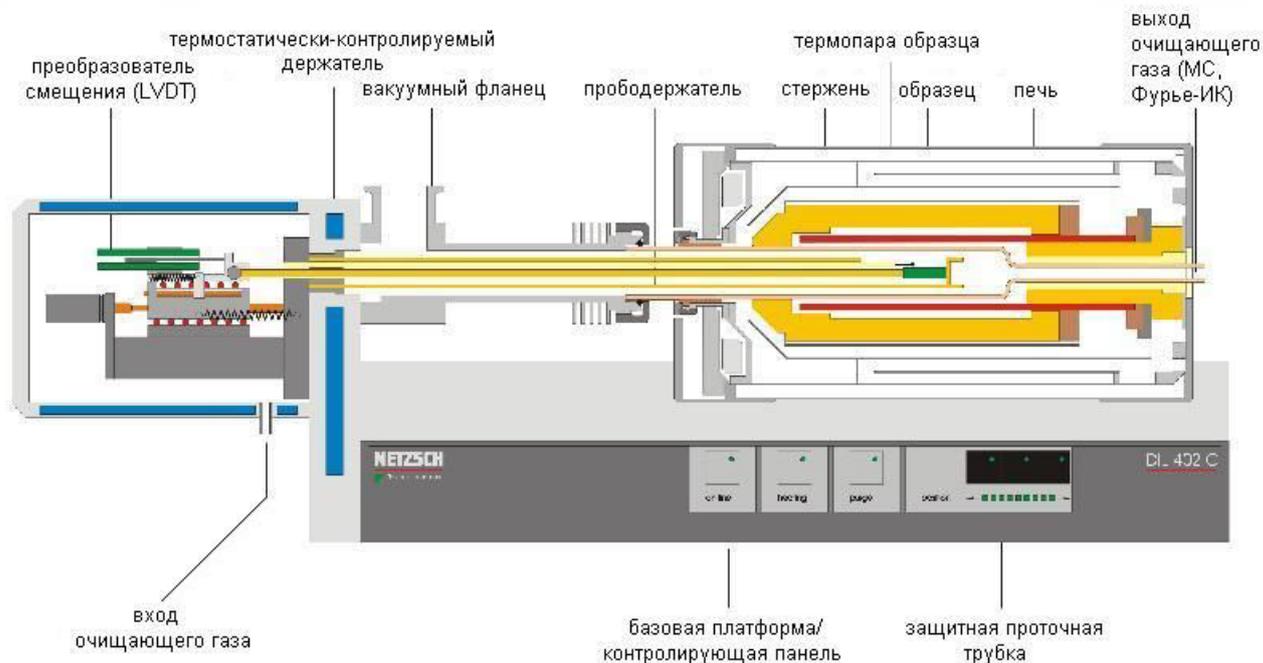


Рис. 11. Дилатометр NETZSCH DIL 402 C/7 (2000°C)

Образец помещали в горизонтальный графитовый держатель, оснащённый графитовым толкателем с высокоточным преобразователем

смещения (диапазон измерения 500-5000 мкм). Термопара (вольфрам-рениевый сплав, покрытый молибденовым чехлом) находилась в непосредственной близости от образца и точно регистрировала его температуру, вторая термопара (вольфрам-рениевый сплав) находится в камере с нагревателем. Эта камера имеет независимую от рабочей камеры аргоновую атмосферу. Поток аргона, вводимый в печь, составлял 70 мл/мин, скорость нагревания - 10 °С/мин, нагревание проводили до температуры 1800°С.

2.1.5. Рентгенофазовый анализ (РФА)

РФА поверхности керамических образцов и растёртых в порошок образцов проводили при комнатной температуре на рентгеновском дифрактометре Shimadzu XRD-6000 (CuK α - излучение, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, графитовый монохроматор) геометрия на отражение, полупроводниковый Peltier-детектор. Съёмку дифрактограмм проводили в интервале углов $2\Theta = 10 - 60^\circ$, скорость сканирования $2\Theta = 2^\circ/\text{мин}$. Фазовый анализ образцов проводили с использованием базы данных JCPDS-ICDD (Set 1-2002).

Параметры оборудования:

- Рентгеновская трубка тип А-40-Cu (материал и тип анода: Cu); размеры фокуса 1,0×10 мм; максимальная мощность: 2кВт;
- Рентгеновский генератор: максимальная мощность 3 кВт; максимальное напряжение 60 кВ; максимальный ток 80 мА;
- Гониометр: тип - вертикальный; радиус сканирования 185мм; минимальный шаг сканирования 0,002 (2θ); диапазон сканирования $-6 \div 163(2\theta, \text{град})$; скорость сканирования $0,1\sim 50^\circ/\text{мин.} (2\theta)$ ($0,05\sim 25^\circ/\text{мин.} (\theta)$).
- Детектор: сцинтилляционный счетчик NaI.

2.1.6. Электронно-микроскопические исследования (СЭМ)

Исследование микроструктуры керамических образцов проводили на двух сканирующих электронных микроскопах высокого разрешения: 1) LEO 1420, 2) Supra 50 VP (LEO, Германия, 2003) с системой микроанализа INCA Energy + Oxford с приставкой для локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА). Источник электронного пучка в обоих случаях - катод с полевой

эмиссией, напряжение на ускоряющем электроде - до 20 кВ. Использованные увеличения - от $\times 45$ до $\times 20000$. Аншлифы керамических образцов требовали предварительного нанесения проводящего слоя на свою поверхность.

2.1.7. Определение плотности образцов

Плотность образцов определяли методом насыщения керамического тела жидкостью и последующего гидростатического взвешивания [186]. В качестве жидкости применяли керосин. Все образцы помещали в сухой сосуд, который вакуумировали с помощью насоса в течение 2 часов. Насыщение керосином производили при остаточном давлении 2000-2500 Па (15-20 мм рт. ст.).

Каждый образец последовательно взвешивали на аналитических весах:

- сухой на воздухе. Для этого поверхность образцов подвергается шлифовке и очищается.
- погружённый в керосин. При взвешивании в погруженном состоянии образец помещают на легкую сетчатую подставку или подвешивают проволоочной петлей. Перед взвешиванием образцов на электронных весах её массу обнуляют.
- насыщенный керосином. Для этого с поверхности образца салфеткой удаляется избыток жидкости.

Расчет влагопоглощения B (%), открытой пористости Π (%) и средней плотности ρ_c (г/см³) проводили по формулам 9 и 10 (погрешность определения составляла $\pm 0,1$ %):

$$\text{Плотность:} \quad \rho_c = \frac{m \times \rho_{\text{кер}}}{m_1 - m_2}, \text{ (г/см}^3\text{)} \quad (9)$$

$$\text{Открытая пористость:} \quad \Pi = \frac{m_1 - m}{m_1 - m_2} \times 100, \text{ (%) } \quad (10)$$

$$\text{Влагопоглощение:} \quad B = \frac{m_1 - m}{m} \times 100, \text{ (%) } \quad (11)$$

где m , m_1 , m_2 - соответственно масса образцов сухого, насыщенного жидкостью и погруженного в жидкость, г.; $\rho_{\text{кер}}$ - плотность керосина, = г/см³.

2.1.8. Определение механической прочности образцов

Статические испытания материалов при изгибе образцов керамики проводили на разрывной машине Instron 5581 (Рис. 12).

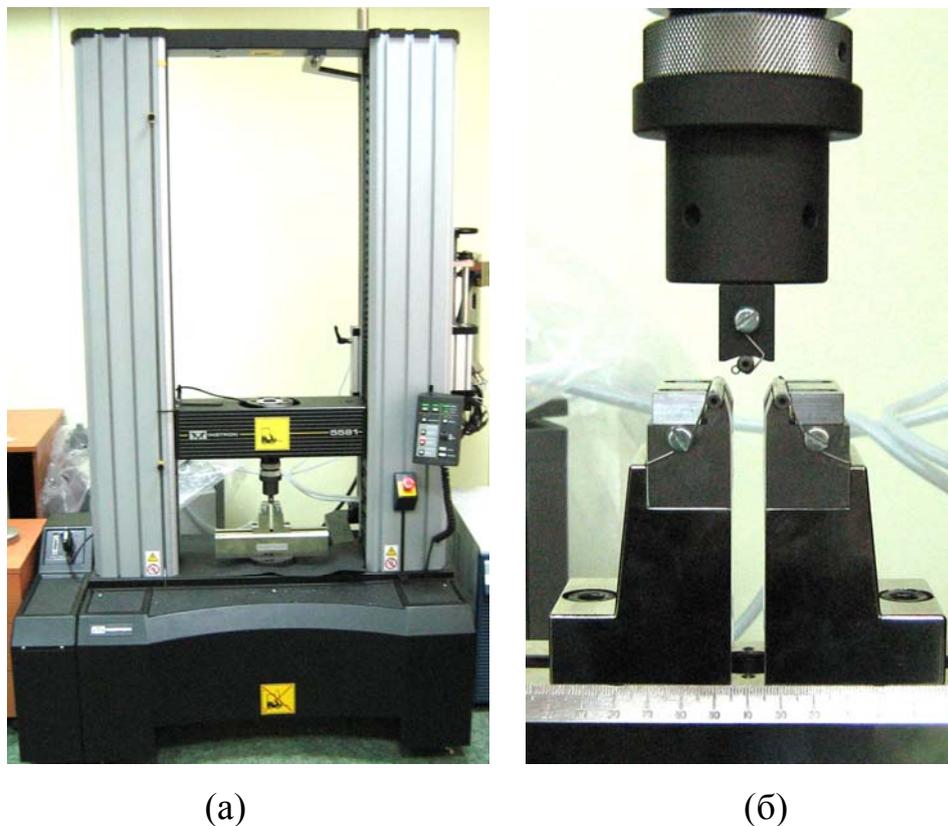


Рис. 12. (а) - Разрывная машина Instron 5581, (б) - Главная часть прибора в увеличении - траверса и опора-держатель образца.

Параметры оборудования: ход верхней траверсы - 1500 мм; max нагрузка ± 50000 N; скорость нагружения 0,001 ÷ 20 мм/мин.; нагреватели печи - MoSi2 (температура от 800 до 1500°C).

Расчет проводили по формуле 12:

$$\sigma_{\text{сги}} = \frac{3Pl}{2bh^2} \times 10^6, \text{ (МПа)} \quad (12)$$

где P - разрушающее усилие, (Н); b и h - ширина и высота образца, соответственно, (мм).

Требования к образцам для испытания при изгибе: форма образца - балочки, стержни; размеры $l = 22 \div 300$ мм; $h(b, \varnothing) =$ от 1 до 45 мм.

Погрешность определения предела прочности составляла ± 1 %.

2.1.9. Измерение микротвёрдости

Микротвёрдость образцов определяли на приборе Micro-hardness Tester 401/402 MVD (Shanghai).

Метод Виккерса: определение микротвердости с использованием четырехгранного алмазного пирамидального индентора с углом между гранями 136° и переменных нагрузок, позволяющих использовать один масштаб определения твердости для всех амплитуд твердости (Рис. 13).

Параметры оборудования: нагрузка 98, 245, 490, 980, 1960, 2940, 4900, 9800 мН, либо 10, 25, 50, 100, 200, 300, 500, 1000 gf; время выдержки нагрузки от 5 до 99 сек.

Оптическая система: объектив 10х, 40х; окуляр 10х; общее увеличение 100х, 400х; область измерения 200 мкм; разрешение 0,01 мкм.

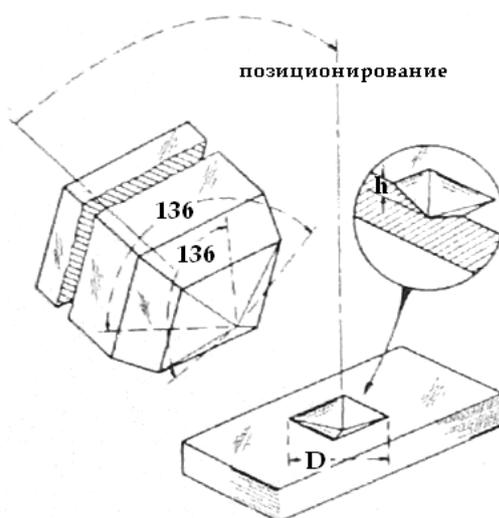


Рис. 13. Схема измерения микротвёрдости по Виккерсу.

Требования к образцам: размеры образцов: высота от 1 до 90 мм; ширина и длина (диаметр) от 2 до 120 мм; поверхность образца: шлифованная, полированная; чистая, без посторонних веществ.

Микротвёрдость рассчитывали по формуле:

$$HV = 0,102 \frac{F}{S} = 0,102 \frac{2F \sin \frac{\theta}{2}}{D^2} = 0,1891 \frac{F}{D^2}, \quad (13)$$

где HV - значение микротвёрдости по Виккерсу; F - прикладываемое усилие, Н; S - площадь вдавленного участка, мм^2 ; θ - угол пирамиды = 136° ; D - диагональ

участка, мм. Диагонали отпечатков лежали в интервале значений от 20 до 26 мкм. На каждый испытуемый образец делалось 8 надавливаний, затем из полученных значений микротвёрдости для каждого образца рассчитывали доверительный интервал по формуле:

$\bar{x} = \bar{X} \pm m_{\bar{X}}$ - среднее арифметическое вместе с ошибкой репрезентативности;

где $m_{\bar{X}} = \pm \frac{\sigma}{\sqrt{n}}$ - стандартная ошибка репрезентативности;

$\sigma = \pm \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{X})^2}{n-1}}$ - стандартное отклонение.

2.1.10. Измельчение и смешение порошков

Смешивание и измельчение порошков проводили в планетарной мельнице Pulverisette 5 фирмы Fritsch GmbH (Германия) (Рис. 14) при скоростях 180 - 250 об./мин. Возможности этой мельницы позволяют измельчать материал до частиц менее 1 мкм при числе оборотов - 400 об./мин. Помол производили в стальных барабанах со тефлоновыми вставками, шариками из диоксида циркония.



Рис. 14. Планетарная мельница Pulverisette 5.

Загрузка в барабане 10-15 г. массы материала. Соотношение по массе материал:шары = 1:5 при смешении, 1:15 - при измельчении.

2.1.11. Методы обжига керамики

Для получения плотной керамики использовали печь горячего прессования Thermal Technology Inc. high temperature experts, модель HP20-3560-20 (рис. 15)

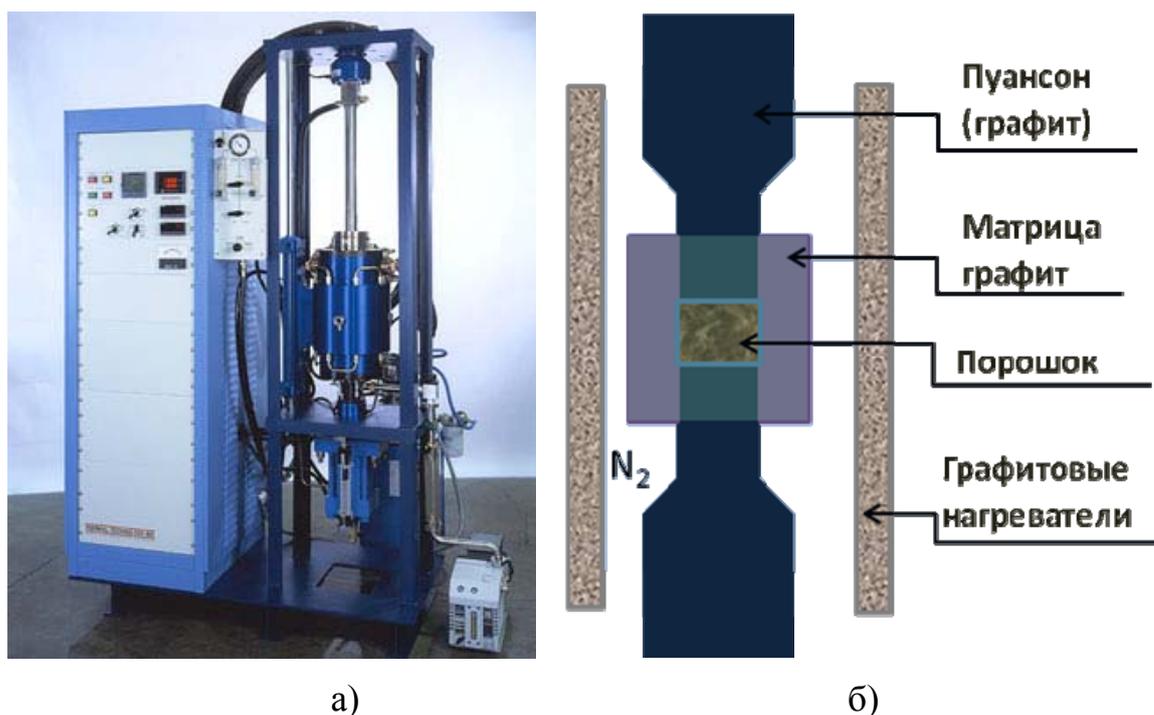


Рис. 15. Печь горячего прессования: а) общий вид; б) схема.

Модель HP20-3560-20 имеет графитовую вакуумную печь, позволяющую работать как в вакууме, так и в инертной атмосфере, максимальная рабочая температура в атмосфере азота 2550°C, размер горячей зоны 76×152 мм, максимальное удельное усилие - 30 МПа.

СВС реактор давления СВС-30 предназначен для синтеза неорганических соединений в режиме горения методом СВС. В данной работе его использовали реактор СВС для получения исходных порошков нитрида кремния и нитрида алюминия, а также для обжига образцов во время СВС горения.

Реактор имеет водяную рубашку, которая служит для предотвращения перегрева стенок реактора и интенсивного охлаждения продуктов синтеза (рис. 16).

Инициирование процесса СВС осуществлялось подачей кратковременного электрического импульса на вольфрамовую спираль, которая касалась поджигательной смеси, состава Ti+C. В результате формировалась волна горения, которая распространялась по не нагретому веществу горизонтально. Открытие-закрытие реактора осуществлялось с пульта управления с использованием гидравлического привода.

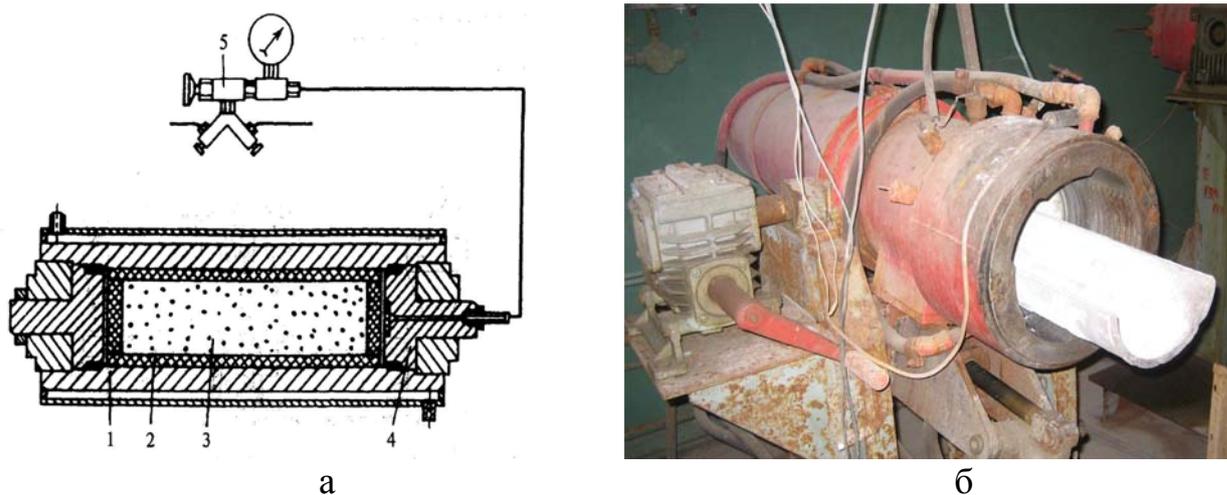


Рис. 16. СВС-реактора СВС-30: а) Общая схема 1 - корпус; 2 - графитовая футеровка; 3 - реакционная шихта; 4 - грибовый затвор; 5 - газораспределительный узел. б) Внешний вид реактора.

Таблица 10. Техническая характеристика реактора СВС-30

- Объем реактора в литрах	- 30
- рабочее давление, бар	200
- давление испытания, бар	- 300
- материал	- сталь 12Х18Н10Т
- внутренний размер реакторов, мм	- 198
- длина реактора, мм	-1210
- габариты реактора со стойкой, мм	- 800 1600

СВС установка «БПД» (бомба постоянного давления) объемом 3,5 литра

(рис. 17), так же как и СВС-30, предназначена для синтеза неорганических соединений в режиме горения методом СВС, но с рабочим давлением до 1500 атм. В данной работе его тоже использовали для обжига образцов. Иницирование процесса СВС осуществлялось подачей кратковременного электрического импульса на вольфрамовую спираль, которая касалась поджигательной смеси, состава Ti+C.

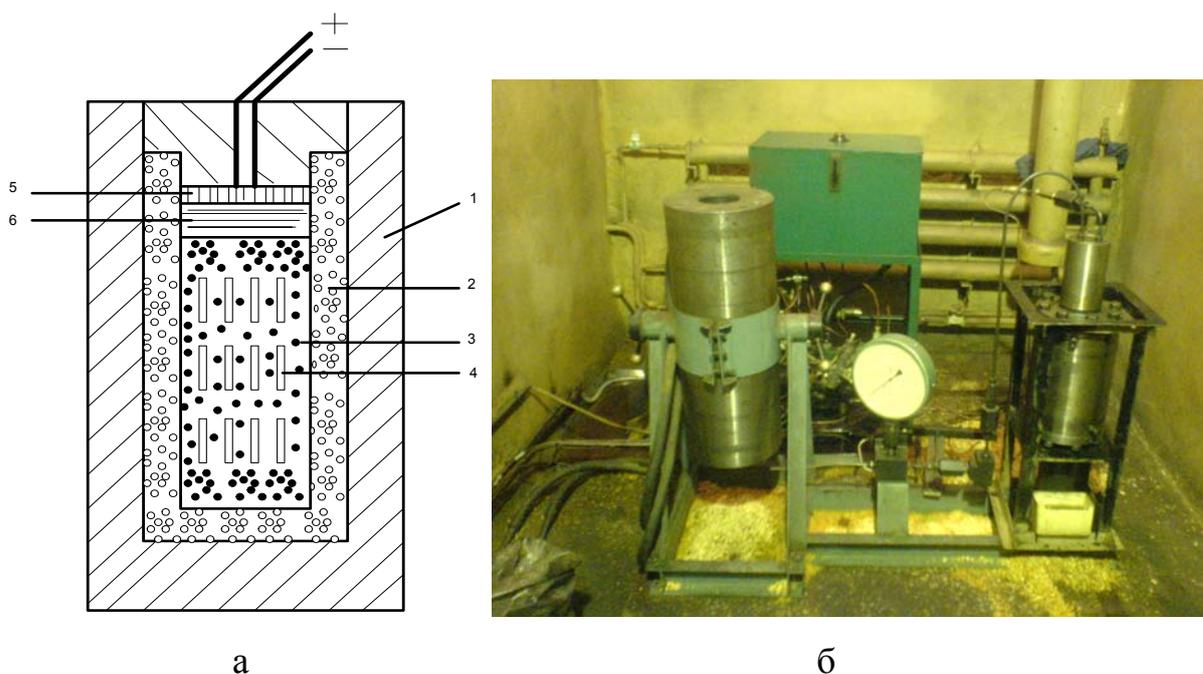


Рис. 17. СВС-реактор высокого давления: а) Общая схема 1 - корпус; 2 - засыпка из песка; 3 - реакционная шихта; 4 - образцы; 5 - Титан (иницирование); 6 - реакционная засыпка Ti+C. б) Внешний вид реактора.

В результате формировалась волна горения, которая распространялась по не нагретому веществу вертикально. Открытие-закрытие реактора осуществлялось с пульта управления с использованием гидравлического привода. Для уменьшения теплотерь, т.к. реактор имеет небольшие размеры, дополнительно внутри в свободное пространство засыпался песок.

2.1.12. Масс-спектрометрический анализ

В работе использовали квадрупольный масс-спектрометр QMS 403 C Aeolos, фирма Netzsch, Германия (рис.18). Сопряжен с синхронным термоанализатором STA 409 Lux. Масс-спектрометрия: метод анализа вещества, основанный на определении отношения массы к заряду ионов m/z , образующихся при ионизации пробы материала («взвешивание» молекул

вещества). Принцип работы и устройство масс-спектрометра: разделение ионов исследуемого вещества по величинам m/z , измерение этих величин и токов разделенных ионов. В основном - электронный удар.

- система ввода пробы (система напуска),
- ионный источник (образование газообразных ионов исследуемого вещества и формирование ионного пучка),
- разделительное устройство (масс-анализатор),
- детектор (приемник ионов),
- вакуумные насосы, обеспечивающих вакуум в системе прибора,
- системы управления и обработки данных.

Квадрупольный масс-анализатор: разделение ионов по их соотношению массы к заряду (m/z), которое в свою очередь определяется траекториями движения ионов, задаваемыми переменным электрическим полем.

Квадруполь: 4 параллельно и симметрично расположенных монополя – электроды круглого сечения. К ним попарно в противоположной полярности подаётся определённая комбинация постоянного и высокочастотного напряжения. Под действием небольшого ускоряющего напряжения (10-20 В) ионы влетают параллельно осям стержней электродов. Под действием осциллирующего поля, задаваемого электродами, они начинают колебаться вдоль осей x и y , амплитуда колебаний возрастает без изменения направления движения. Ионы с высокими амплитудами нейтрализуются при столкновении с электродами. Фиксированную амплитуду приобретают только те ионы, чьи значения m/z будут отвечать определенному соотношению U/V . Последнее позволяет им свободно перемещаться в квадруполье и быть в конечном итоге детектируемыми.

Параметры оборудования:

- система с вертикальной загрузкой;
- температурный диапазон: от комнатной до 1550 °С;
- скорость нагревания 0 –50 °/мин.;
- термопара Pt –10 % Ph, Pt;

- максимальный вес образца 18 г;
- точность измерения температуры 0,5 °С;
- рабочие атмосферы: инертная, окислительная, вакуум;
- тигли платиновые, керамические;
- разрешение весов 2 мкг

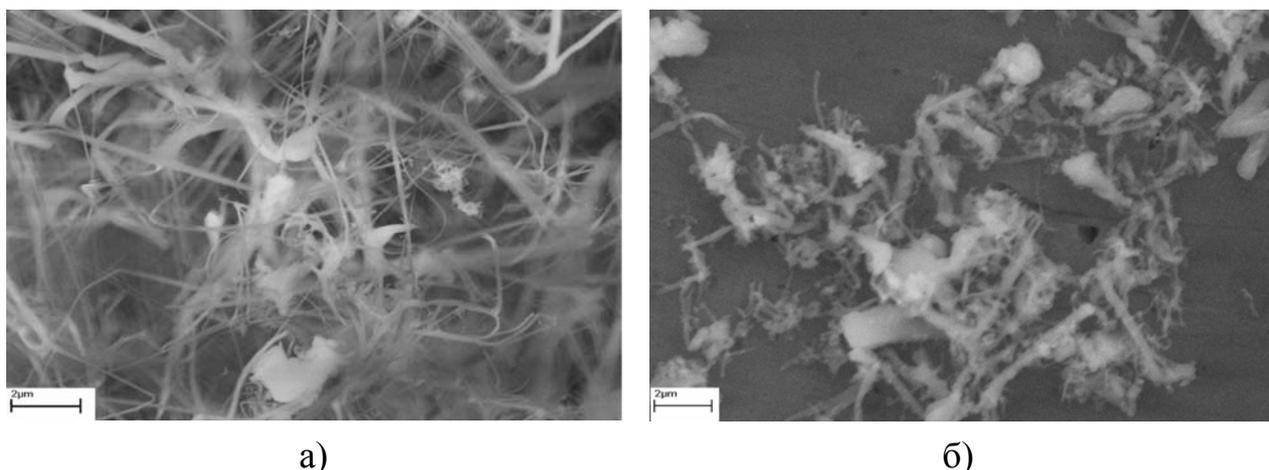


Рис. 18. Квадрупольный масс-спектрометр QMS 403 C Aeolos, Netzsch.

2.2. Характеристики исходных материалов

2.2.1. Нитрид кремния

В качестве исходных материалов использовали порошки нитрида кремния и нитрида алюминия, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) (ИСМАН РАН). Технология СВС основана на иницировании экзотермической химической реакции кремния с азотом и дальнейшем самопроизвольном распространении фронта горения в порошковых смесях с образованием нитрида кремния. Значительный тепловой эффект СВС-реакции взаимодействия азота с кремнием позволяют получать Si_3N_4 с высоким выходом без подвода тепла от внешних источников. Полученные порошки могут иметь низкое содержание примесей.



а) б)
Рис. 19. Микроструктура порошков нитрида кремния: а) до измельчения; б) после измельчения.

Порошок Si_3N_4 , полученный методом СВС, представлял собой хорошо закристаллизованные волокнистые частицы нитрида кремния, со средним размером в длину около 2 мкм и толщиной до 200 нм (рис. 19б). Содержание α -нитрида кремния не менее 95 % (рис. 20), удельная поверхность порошка - 8,2 $\text{м}^2/\text{г}$. Содержание примесей: $\text{O}_2=1,64$ мас.%, $\text{Fe}=0,023$ мас.%. Гранулометрический состав порошка нитрида кремния, полученного методом СВС приведен на рис. 21.

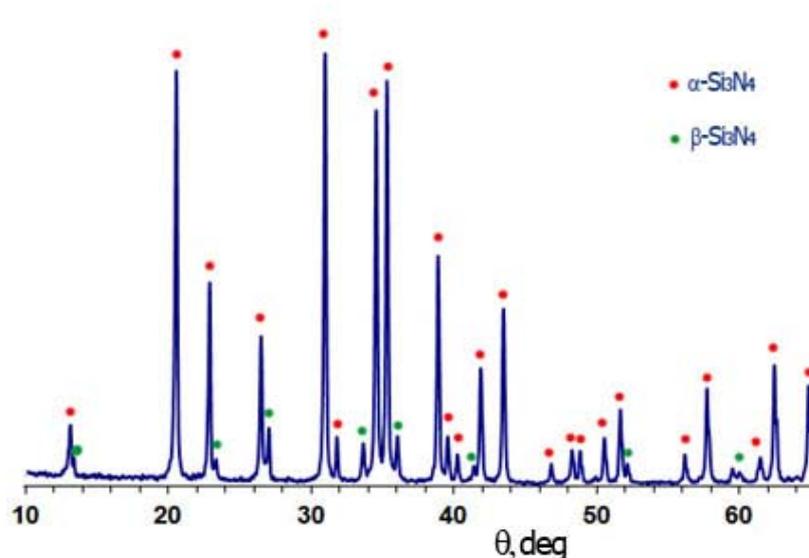


Рис. 20. Рентгенограмма порошка нитрида кремния, полученного методом СВС.

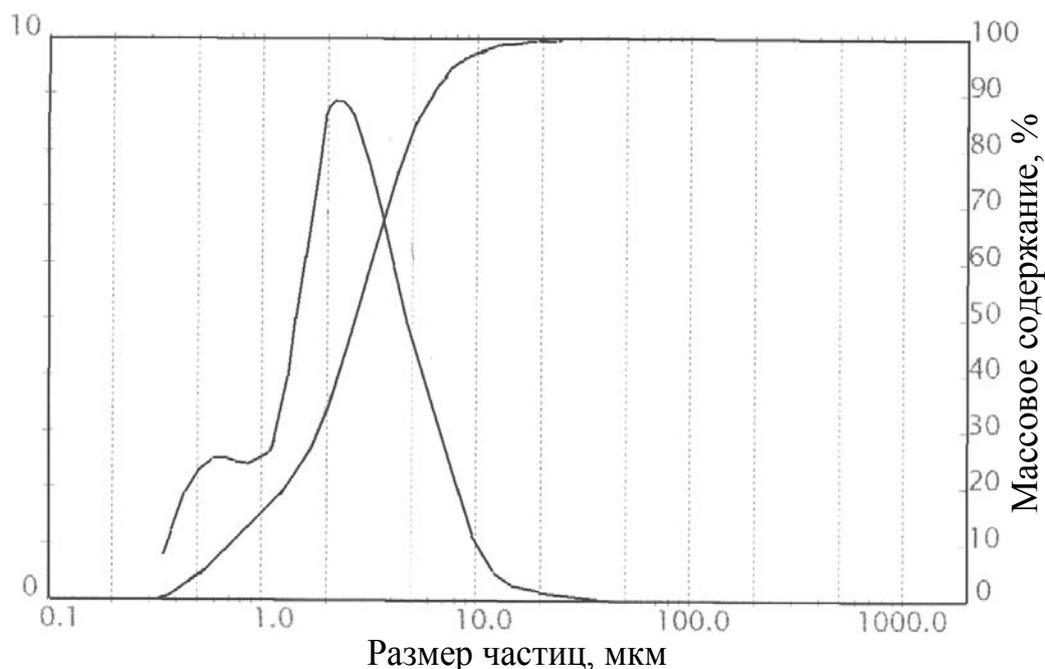


Рис. 21. Гранулометрический состав порошка нитрида кремния, полученного методом СВС.

После синтеза, порошок нитрида кремния подвергался дополнительному измельчению. Измельчение продукта синтеза осуществлялось поэтапно. Первоначальное измельчение в щековой дробилке марки ДЛЩ 80×150, затем на валковой мельнице в барабане объемом 15л футерованном пластинами из материала ТН-20 с применением мелющих тел в виде шаров диаметром 12 мм из керамики на основе карбида вольфрама.

Как один из вариантов измельчения для получения тонких или классифицированных порошков, использовался струйный измельчитель Германской фирмы Alpine модели 100AFG с комплектом перехода 50АТР. Измельчение в жидкой среде осуществлялось в атриторе LME 4 фирмы NETZSCH производства Германии, или в футерованном барабане объемом 15 л.

2.2.2. Нитрид алюминия

Порошок нитрида алюминия AlN(1) (технический для клеев герметиков) имеет состав: N₂ - н/м 33,0 мас.%, O₂ - н/б 1,2%, Fe - н/б 0,1 мас.%, С - н/б 0,05 мас.%; содержание основного вещества - не менее 96 % (рис. 22). Порошок нитрида алюминия AlN(2) имеет состав: N₂ - 32,8 мас.%, кислород 1,8 мас.%,

железо - 0,1 мас.%, удельная поверхность - 5,9 м²/г.

Порошок нитрида алюминия AlN(2) отличается от AlN(1) более высокой дисперсностью ($S_{уд.} = 5,9 \text{ м}^2/\text{г}$) и морфологией частиц (Рис. 23), и более высоким содержанием кислорода. Порошки нитрида алюминия проходили те же стадии измельчения, что и порошок нитрида кремния.

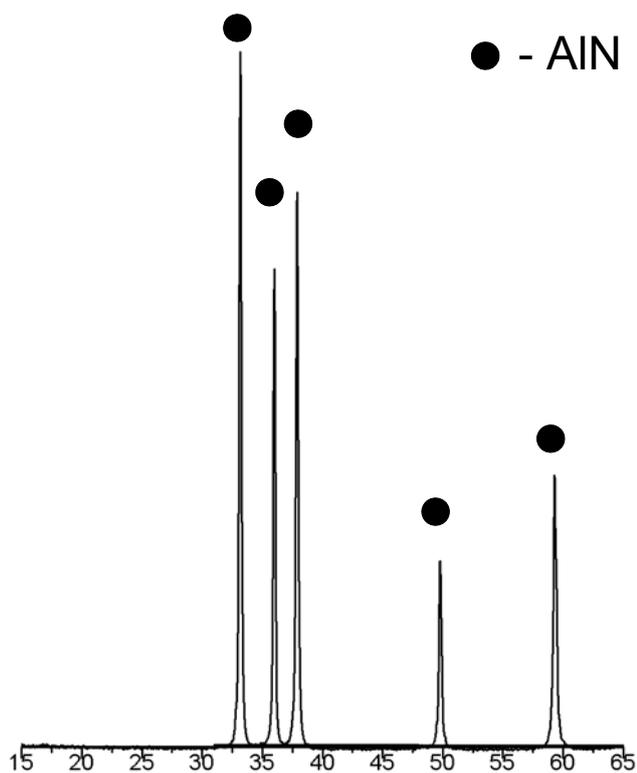


Рис. 22. Рентгенограмма порошка нитрида алюминия. дисперсностью

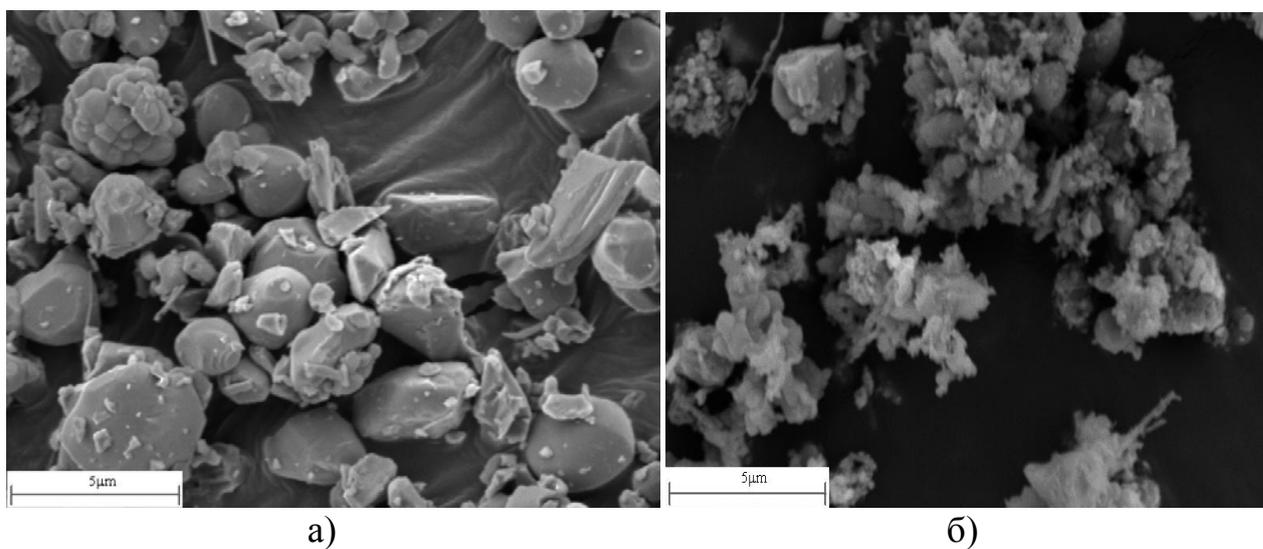


Рис. 23. СЭМ порошка нитрида кремния: а) AlN (1); б) AlN (2).

2.2.3. Элементарный кремний

В работе использовали технический кремний марки КР00 (ГОСТ2169-69).

Химический состав приведен в таблице 11.

Таблица 11. Химический состав кремния ГОСТ2169-69

Химические элементы, содержание			
Основной, % не менее	Примеси, % не более		
Si	Fe	Al	Ca
99,0	0,2	0,3	0,2

2.2.4. Синтез добавки эвтектического состава в системе CaO-Al₂O₃.

Спекающую добавку (эвтектический состав E₂ - 33,5мас.% CaO + 66,5 мас.% Al₂O₃) в системе Al₂O₃-CaO выбирали на основании данных по фазовым равновесиям рис. 24.

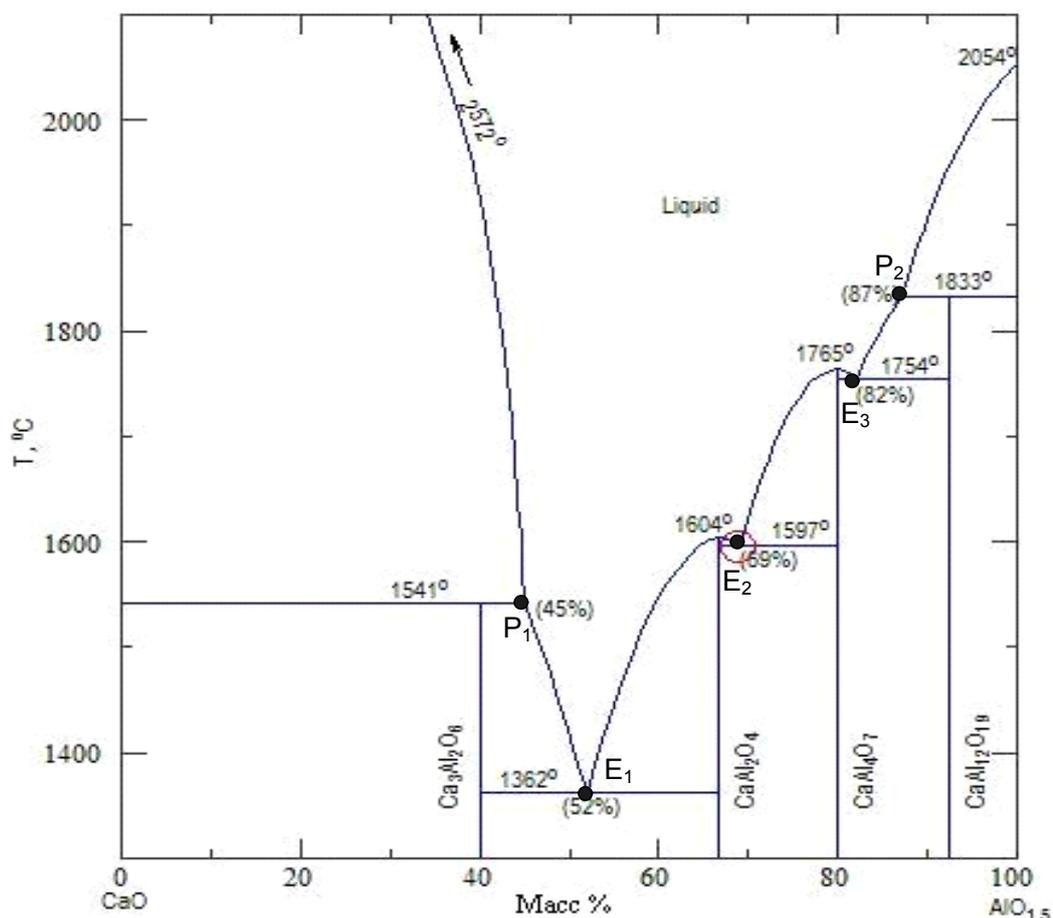


Рис. 24. Диаграмма состояния системы CaO-Al₂O₃ [187].

Для синтеза добавки смешивали $\text{Al}(\text{OH})_3$ (марка ХЧ) и CaCO_3 (марка ХЧ) в вибромельнице с шарами из оксида циркония в среде спирта (соотношение по массе материал: шары 1:5), полученный порошок сушили и протирали через сито (размер ячейки 0,063 мм). По данным дифференциально-сканирующей калориметрии и масс-спектрального анализа состава газообразных продуктов разложения (рис. 25) исходной смеси, разложение $\text{Al}(\text{OH})_3$ происходит в интервале температур 200 - 400°C, а CaCO_3 разлагается в интервале температур 600-850°C. Широкий экзотермический эффект образования алюминатов кальция имеет максимум около 1200°C. Для получения добавки требуемого фазового состава смесь обжигали при температуре 1200°C в течении двух часов. После синтеза, добавку дезагрегировали в планетарной мельнице в среде ацетона в течение 9 минут. По данным РФА (рис.26) синтез добавки алюминатов кальция при этих условиях проходит не до конца. Помимо основных фаз CaAl_2O_4 и CaAl_4O_7 , так же присутствует фаза $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{11}\text{O}_{33}$, что свидетельствует о том, что процесс синтеза добавки не полностью завершен.

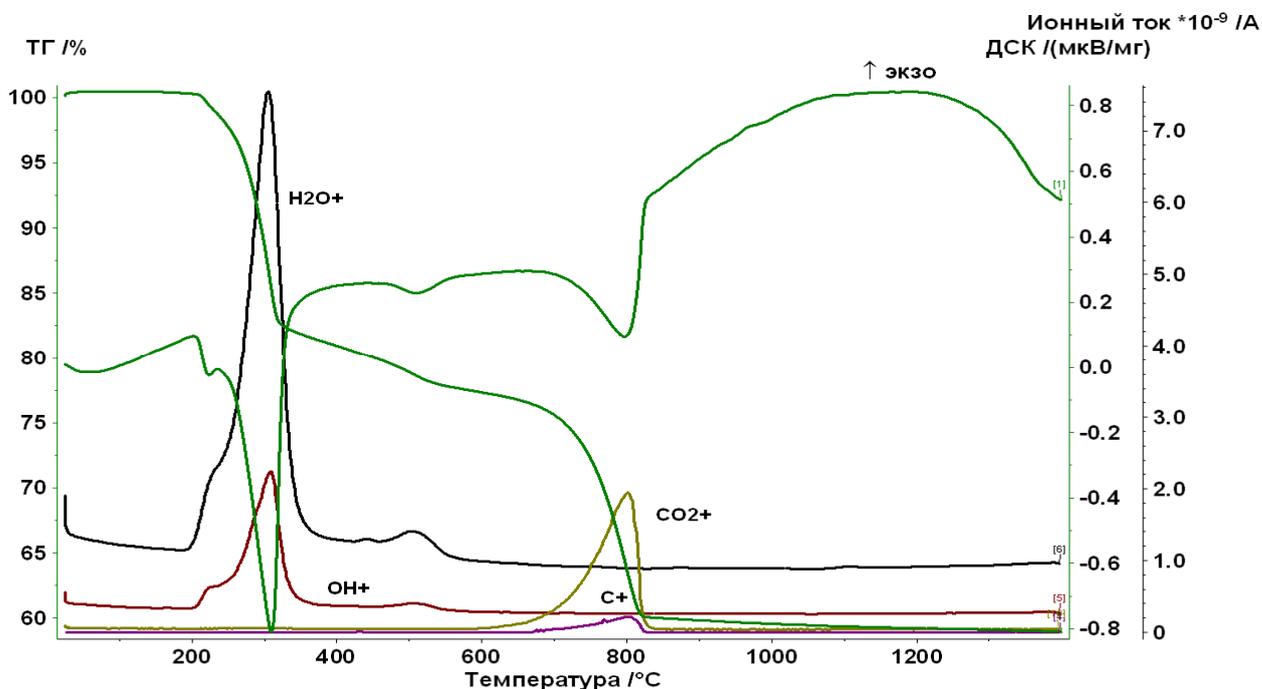


Рис. 25. ДТА и Масс-спектральный анализ газовой фазы при прокаливании смеси $\text{Al}(\text{OH})_3$ и CaCO_3 .

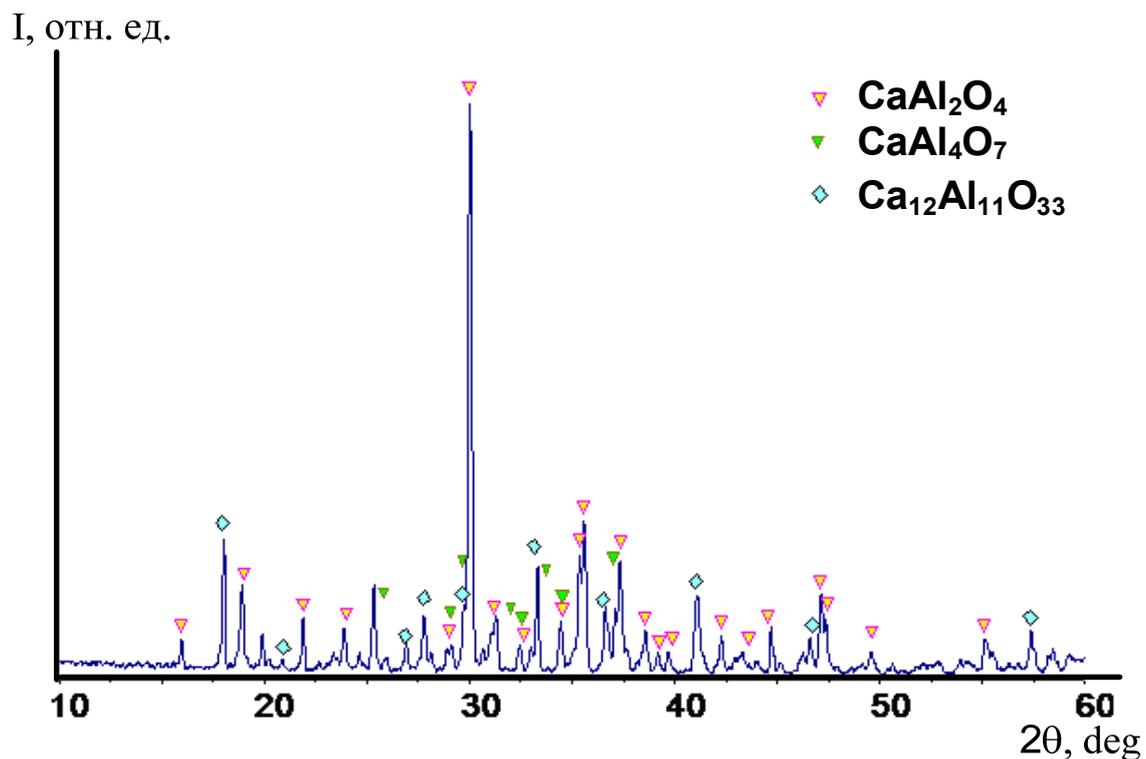


Рис. 26. Рентгенограмма добавки в системе CaO - Al₂O₃ после термообработки при температуре 1200°C в течение двух часов.

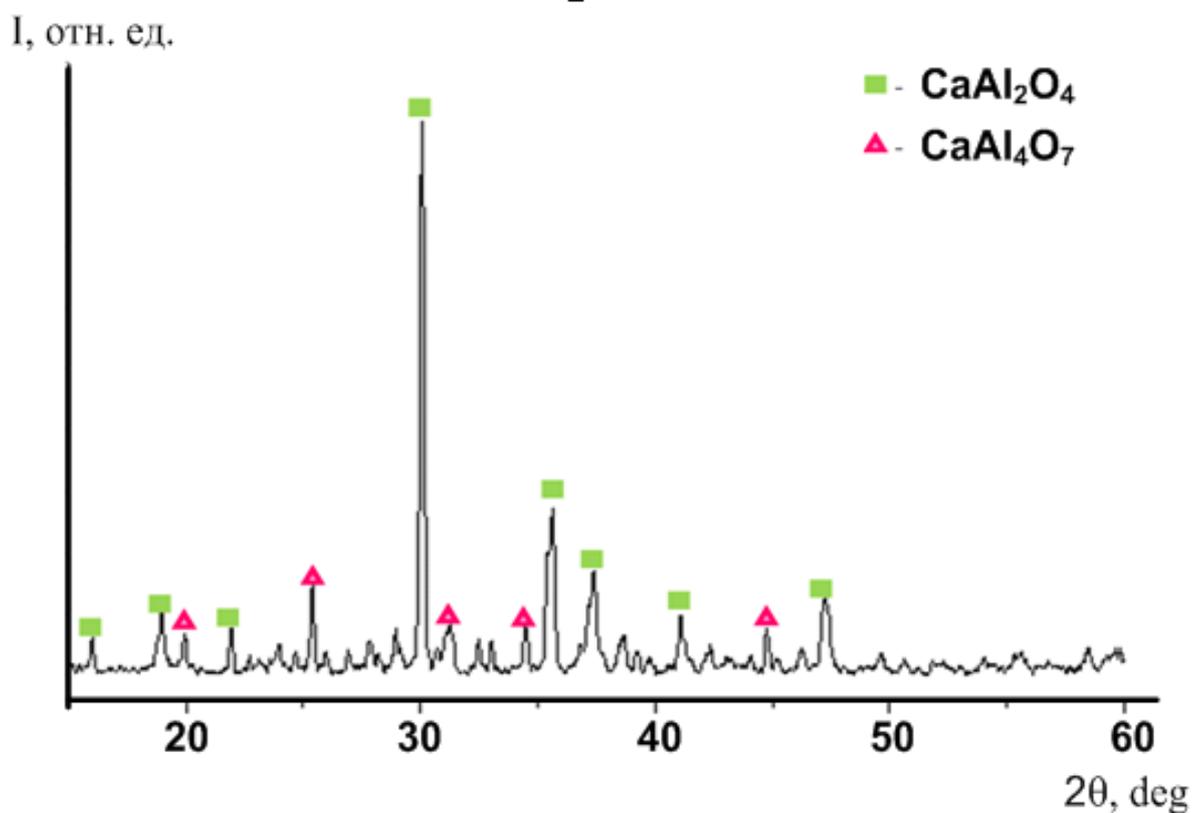


Рис. 27. Рентгенограмма добавки в системе CaO - Al₂O₃ после дополнительной термообработки.

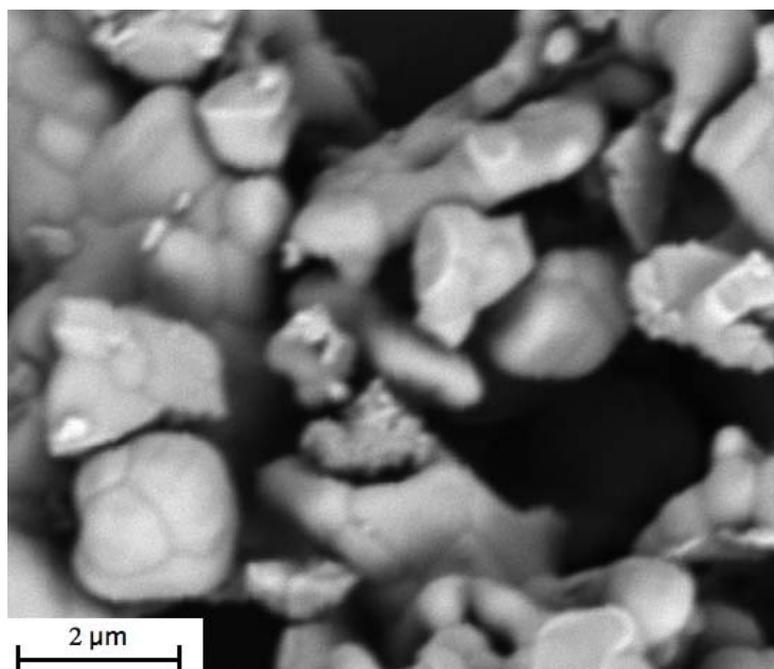


Рис. 28. Микроструктура порошка добавки $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$.

Поэтому проводили дополнительную термообработку добавки в течение 4 часов, что обеспечивает получение эвтектической смеси необходимого состава. Результаты РФА после второй термообработки представлены на рис. 27. Видно, что добавка представлена двумя фазами CaAl_2O_4 и CaAl_4O_7 , что соответствует выбранному нами составу, кроме того, за счет стекловидной фазы образовались плотные спеки и увеличился размер как кристаллов (0,3 - 1 микрон), так и агрегатов. Для получения более однородных по размерам агрегатов добавок проводили дезагрегацию в планетарной мельнице, которая привела к уменьшению размеров агрегатов (рис. 28).

3. Получение керамики методом горячего прессования.

3.1. Выбор режима обжига

В данной работе использовали добавку, соответствующую точке эвтектики E_2 с $T_{пл.} = 1597^\circ\text{C}$ (рис. 24). Использование этой добавки предполагает наличие жидкой фазы при обжиге, и уплотнение керамики осуществляться по жидкофазному механизму. Схематическое изображение кривых ожидаемой усадки при плавлении эвтектики и преимущественного

смачивания Si_3N_4 показаны на рис. 29.

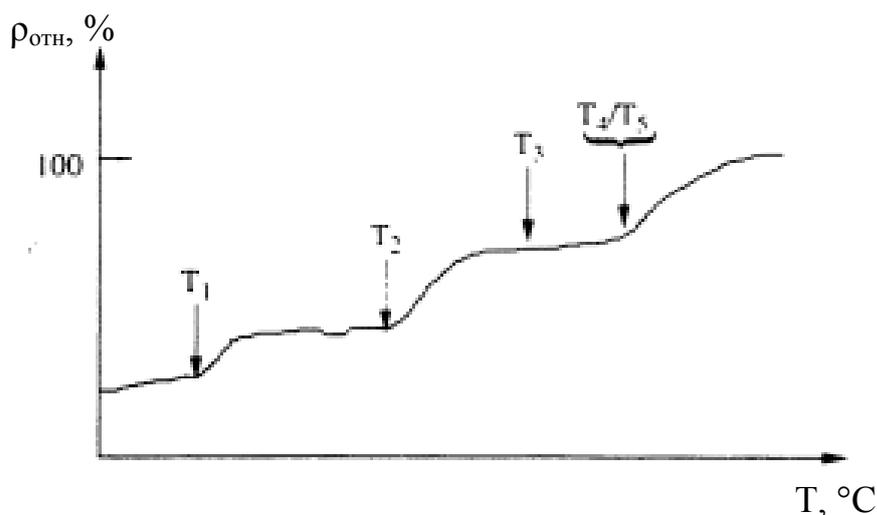


Рис. 29. Кривая уплотнения Si_3N_4 при жидкофазном спекании [187].

Уплотнение происходит в три этапа. Первый этап связан с образованием небольшого количества $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Me}_x\text{O}_y$ тройной эвтектики (при температуре T_1), так как в нитриде кремния всегда существует небольшая доля SiO_2 . Вторым этапом является смачивание большей части порошка нитрида кремния. Это происходит при T_2 с последующим уплотнением при T_4 . Третий этап включает в себя растворение / плавление промежуточной фазы (при температуре T_4), если T_4 низкая, в противном случае различия в третьем этапе не заметны, в то время как постепенное уплотнение продолжается после второго этапа.

Температура окончательной фазы спекания (T_5) не является решающей в большинстве случаев, при этой температуре происходит кристаллизация межзеренной фазы и доуплотнение материала [188]. Доминирующим процессом в уплотнении керамики, как было показано, являются массивные перестановки частиц и $\alpha \rightarrow \beta$ переход нитрида кремния [188, 189].

Эксперименты по определению оптимального режима обжига проводили на смесях Si_3N_4 с 10 мас.% добавки состава E_2 . Предварительно исходную шихту состава $\text{Si}_3\text{N}_4 + 10 \text{ мас.}\% E_2$ прессовали в форме балочек с размерами $15 \times 5 \times 5$ мм процесс непрерывной усадки которых исследовали на dilatометре. Кривая усадки образцов данного состава представлена на рис. 30. Расчетная точка температуры начала усадки составила 1515°C . Температура

максимальной скорости усадки составила 1668°C (пунктирная кривая).

Для уточнения температур, при которых наблюдаются максимумы скорости усадки, образцы данного состава обжигали на горячем прессе при следующих параметрах: постоянной скоростью нагревания 5 °С/мин до 1700 °С, постоянным давлением при обжиге 30 МПа, атмосфера азота. Данный режим представлен на рис. 31. Как видно на рис.8, при обжиге образцов в горячем прессе интенсивная усадка наблюдается при температурах 1450°C, 1550°C и 1650°C (которым отвечают соответствующие экстремумы на кривой dL/dT).

Экспериментальные кривые усадки, полученные с помощью горячего прессования и дилатометрии, находятся в согласии между собой. Небольшое смещение по температуре обусловлено тем, что прикладываемое давление при горячем прессовании, по-видимому, снижает температуры различных реакций, происходящих во время спекания. Для определения времени выдержки на каждой из промежуточных температур (характеризующейся постоянной скоростью усадки) проводили серии экспериментов на горячем прессе.

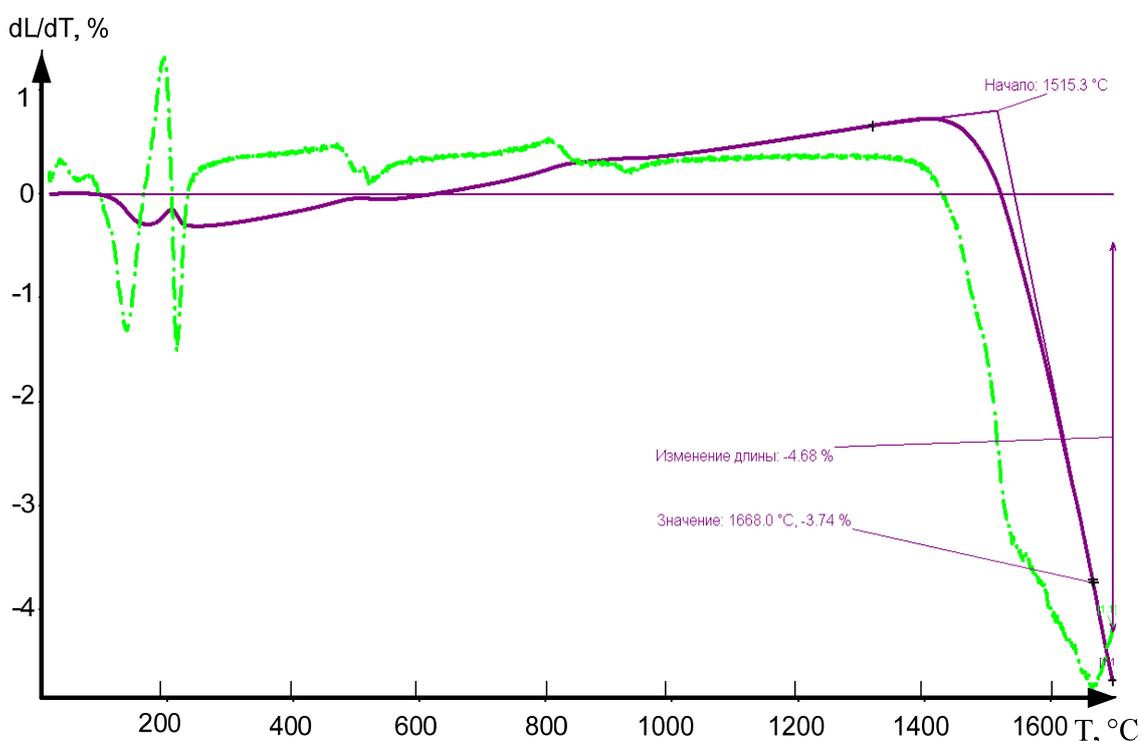


Рис. 30. Кривая усадки образца керамики из нитрида кремния с 10 мас.% добавки состава E_2 .

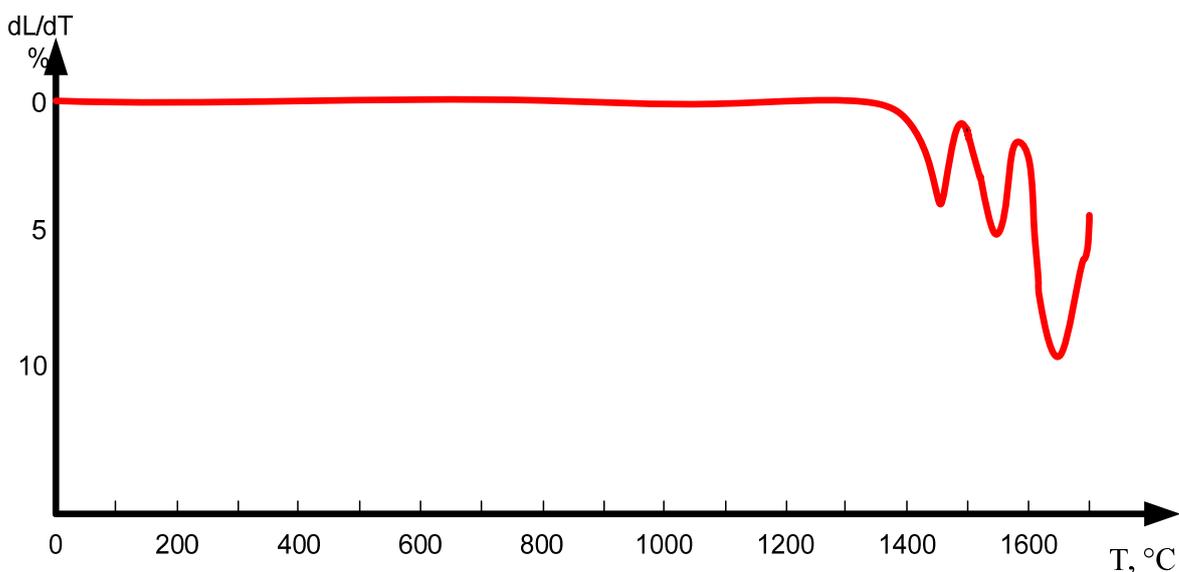


Рис. 31. Скорость усадки образца из нитрида кремния с 10 мас.% добавки состава E_2 с во время обжига методом ГП с постоянным давлением 30 МПа.

Установлено, что при температурах 1450°C и 1550 °C (рис. 31) постоянная скорость усадки наблюдается в течение примерно 30 мин. На основании данных дилатометрического анализа, результатов обжигов в процессе ГП и литературных данных [188, 189], составлен режим обжига керамики методом горячего прессования, график которого представлен на рис. 32.

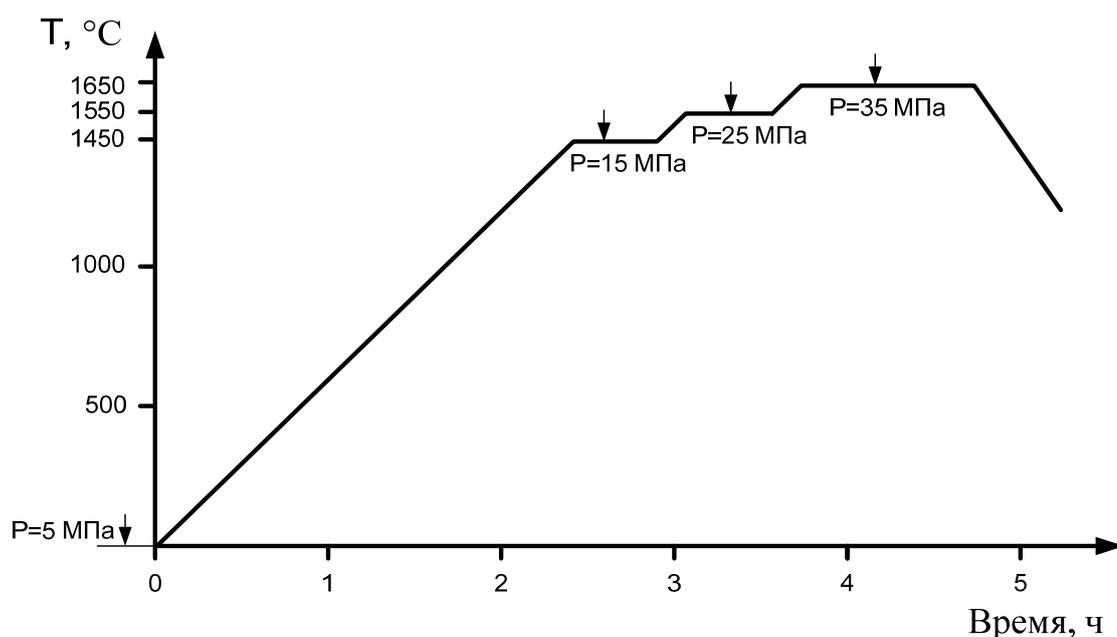


Рис. 32. Режим обжига керамики из нитрида кремния с 10 мас.% добавки состава E_2 .

Для установления времени выдержки при конечной температуре 1650°C. (поскольку на этой стадии формируется окончательная микроструктура керамики, а объемные процессы не так велики и важны как на предыдущих стадиях), проводили эксперименты при следующих временах выдержки: 30 мин, 60 мин, 90 мин и 120 мин.

Учитывая, что при горячем прессовании температура спекания материалов может понижаться на 100-200°C, проводили обжиг образцов с конечной выдержкой при температуре 1600°C. Плотность полученных образцов составила 2,98 г/см³, что ниже чем у образцов обожженных при 1650°C. Рентгенограммы керамических образцов Si₃N₄ с 10% добавки E₂, полученных методом ГП температурах 1600 и 1650°C, представлены на рис. 33 и 34, соответственно.

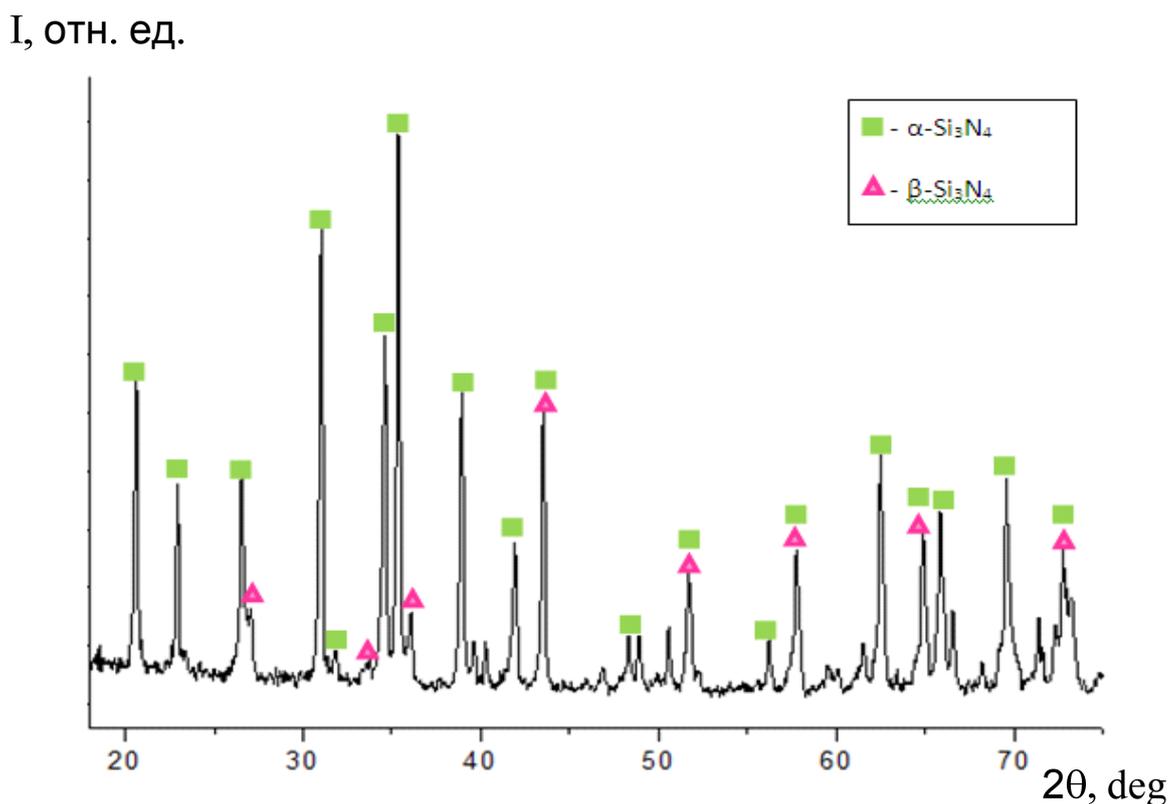


Рис. 33. РФА порошков керамики, полученной методом ГП при температуре 1600°C, с 10 мас.% добавки.

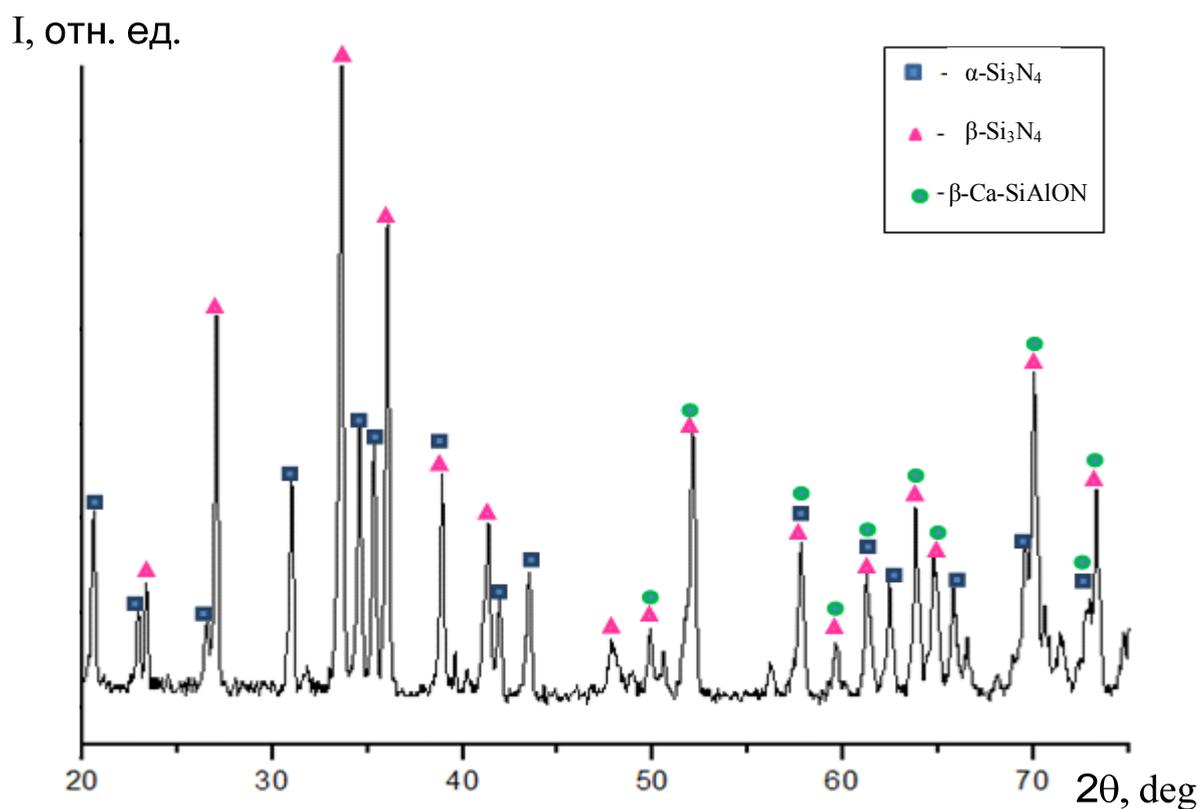


Рис. 34. РФА порошков керамики, полученной методом ГП при температуре 1650°C, с 10 мас.% добавки.

На рисунках 33 и 34 видно, что переход нитрида кремния из α - в β -форму в процессе спекания при температуре 1600°C происходит не полностью (основная фаза представлена α - Si_3N_4). Из литературы известно [112, 124, 161, 184], что высокой твердостью, износостойкостью, прочностью и устойчивостью к окислению обладает керамика на основе β - Si_3N_4 и сиалоновая керамика. При спекании порошков при 1650°C основная фаза представлена β - Si_3N_4 , а также образуется β -Ca-сиалон (рис. 34), что обуславливает формирование более плотно спеченной керамики, с более высокими свойствами. Полученные результаты показывают (рис. 35-37), что при температуре обжига 1600°C переход нитрида кремния из α - в β - форму в процессе спекания, происходит не полностью, что сказывается на свойствах получаемой керамики.

Как видно на рис. 33, образец обожженный при 1600°C представлен α -нитридом кремния, тогда как образец, обожженный при 1650°C (рис. 34),

представлен β -нитридом кремния. Это свидетельствует о том, что $\alpha \rightarrow \beta$ переход происходит в интервале температур 1600-1650°C, и снижать температуру обжига до 1600°C не целесообразно.

Таким образом, учитывая полученные результаты, для получения нитрида кремния с добавками в системе CaO - Al₂O₃ получаем режим спекания: трехступенчатый обжиг, со скоростью поднятия температуры 10°C/мин., максимальное давление и температура выдержки, соответственно, 30 МПа и 1650°C.

Изучение механических свойств керамических образцов показывает, что увеличение времени выдержки с 1 часа до 1,5 часов практически не влияет на прочность при изгибе. Дальнейшее увеличение времени выдержки до 2 часов приводит к увеличению прочности. Увеличение прочности керамики связано с увеличением плотности и уменьшением пористости, которые являются следствием протекания процессов спекания в материале (рис. 35, 36, 37). Из полученных данных следует, что наилучшие свойства керамики наблюдаются при температуре обжига 1650 °C и времени выдержки 1 и 1,5 часа.

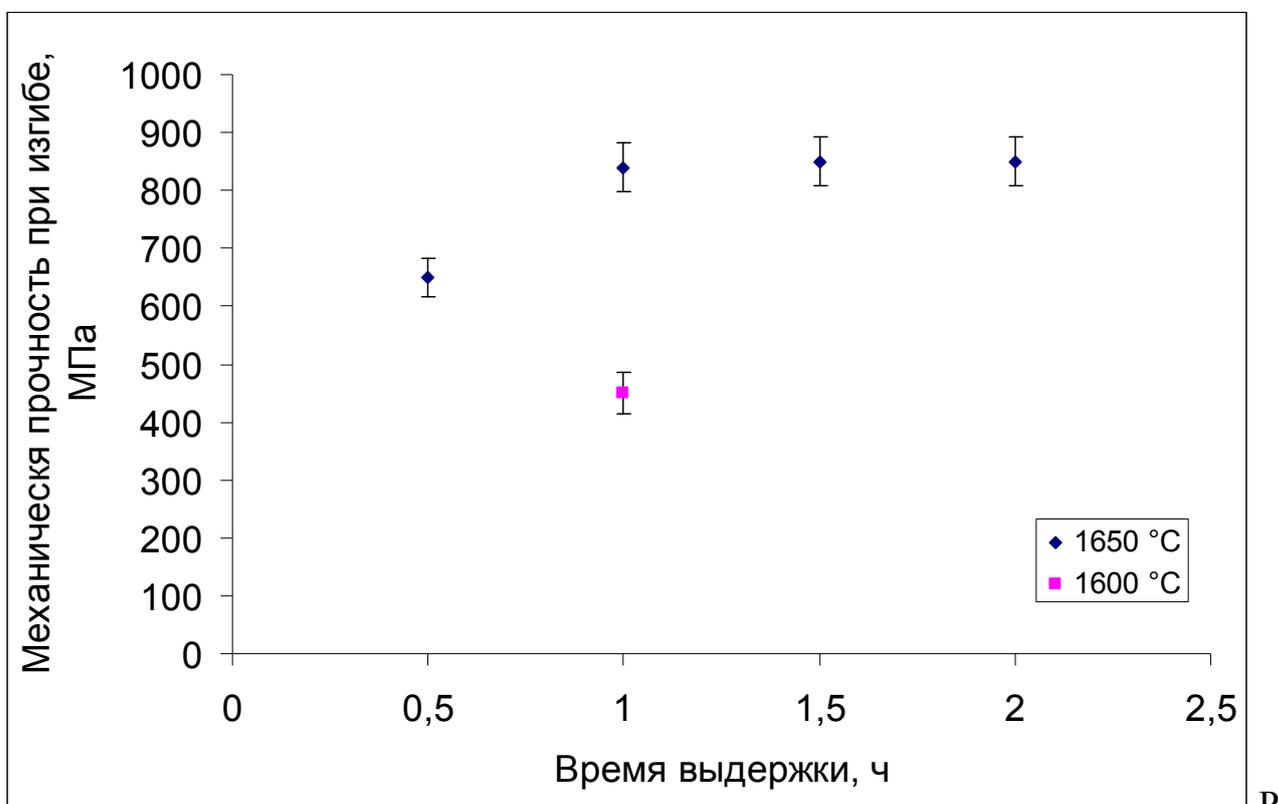


рис. 35. Зависимость механической прочности при изгибе керамики от времени выдержки обжига.

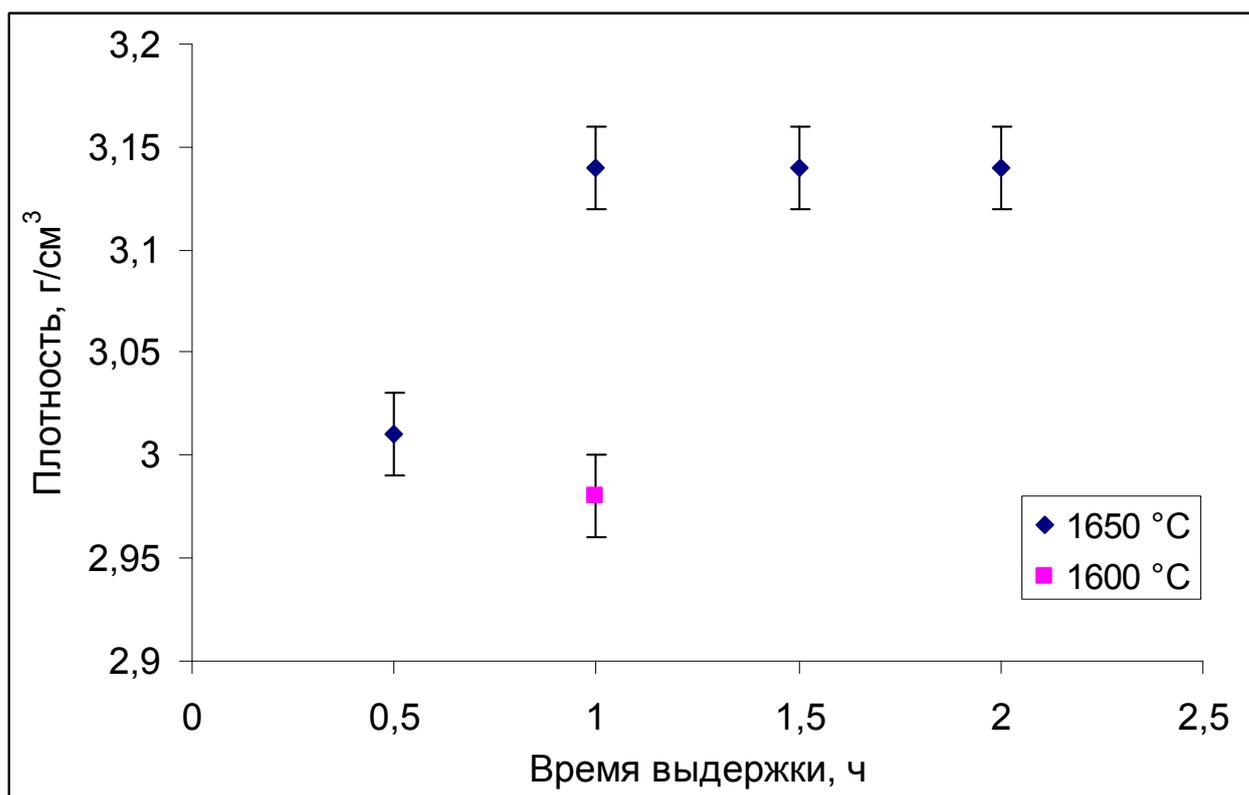


Рис. 36. Зависимость плотности керамики от времени выдержки обжига.

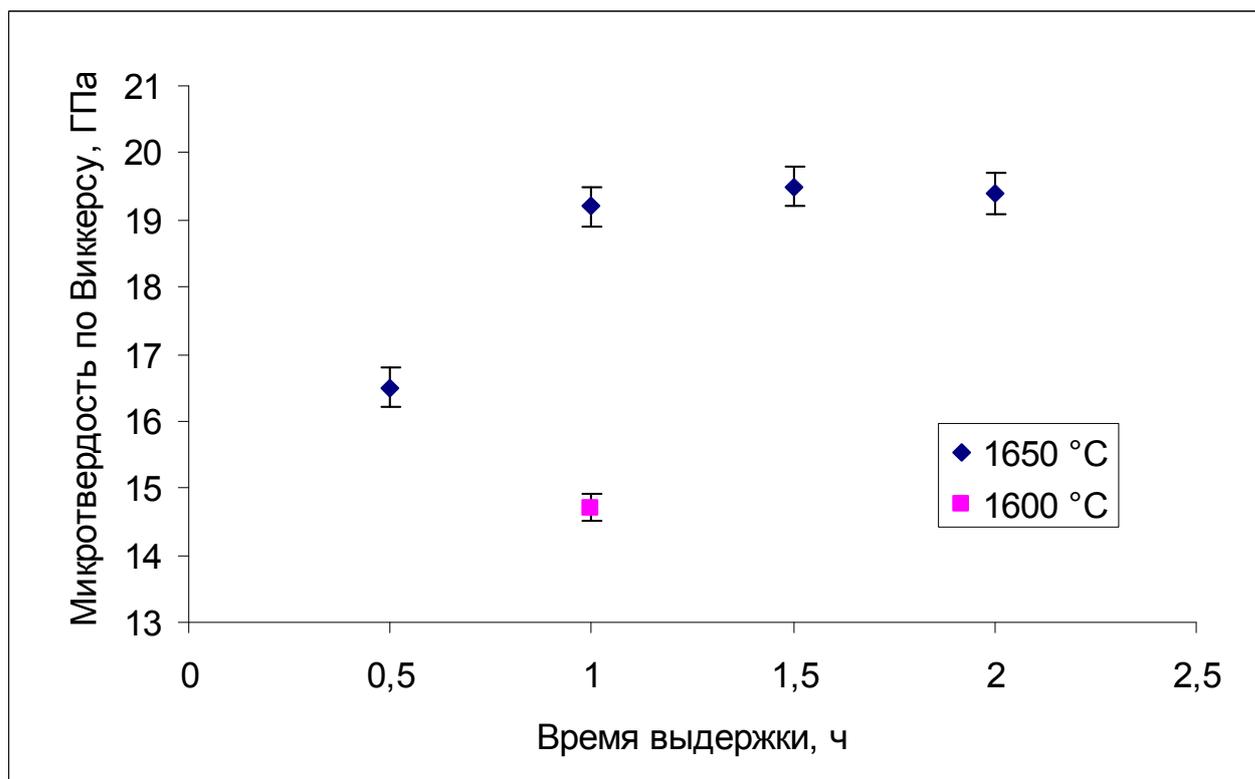


Рис. 37. Зависимость микротвердости по Виккерсу керамики от времени выдержки обжига.

В результате были получены однородные образцы с плотностью 3,15 г/см³, прочностью при изгибе до 850 МПа, микротвердостью по Виккерсу 17,5 ГПа. Поэтому дальнейшие исследования просвещены более глубокому изучению свойств керамики при выбранном условии обжига с различным количеством добавки.

3.2. Микроструктура и свойства керамики на основе СВС порошка нитрида кремния с добавкой CaO-Al₂O₃, полученной методом горячего прессования.

Помимо времени обжига непосредственное влияние на свойства керамики оказывает содержание добавок. Исследовали композиции нитрида кремния с 5, 7, 10 и 15 мас.% добавки состава E₂. Обжиги методом горячего прессования проводили по выбранному режиму с выдержкой при 1650°C в течении часа с тремя выдержками при температурах 1450°C, 1550°C и 1650°C (рис. 32).

Во всех керамических образцах можно выделить основную фазу и фазы, относящиеся к межзеренной области (рис. 37). Нитрид кремния представлен смесью α - и β - фаз, что говорит о частичном превращении α - фазы в процессе спекания при этих условиях (T=1650°C, P=30 МПа). Интенсивность дифракционных максимумов на рентгенограммах, относящихся к β -Si₃N₄ и фазе со структурой β -сиалона с увеличением содержания добавки возрастает, что говорит о том, что добавка алюминатов кальция способствует $\alpha \rightarrow \beta$ переходу нитрида кремния. Можно предположить, что процесс α -Si₃N₄ \rightarrow β -Si₃N₄ превращения осуществляется посредством механизма жидкофазного спекания. При температуре 1650°C происходит существенное увеличение плотности композита, связанное с переходом от твердофазного к жидкофазному спеканию за счет плавления эвтектики состава E₂ в системе CaO-Al₂O₃. Дальнейшее повышение температуры спекания приводит к увеличению плотности за счет $\alpha \rightarrow \beta$ превращения.

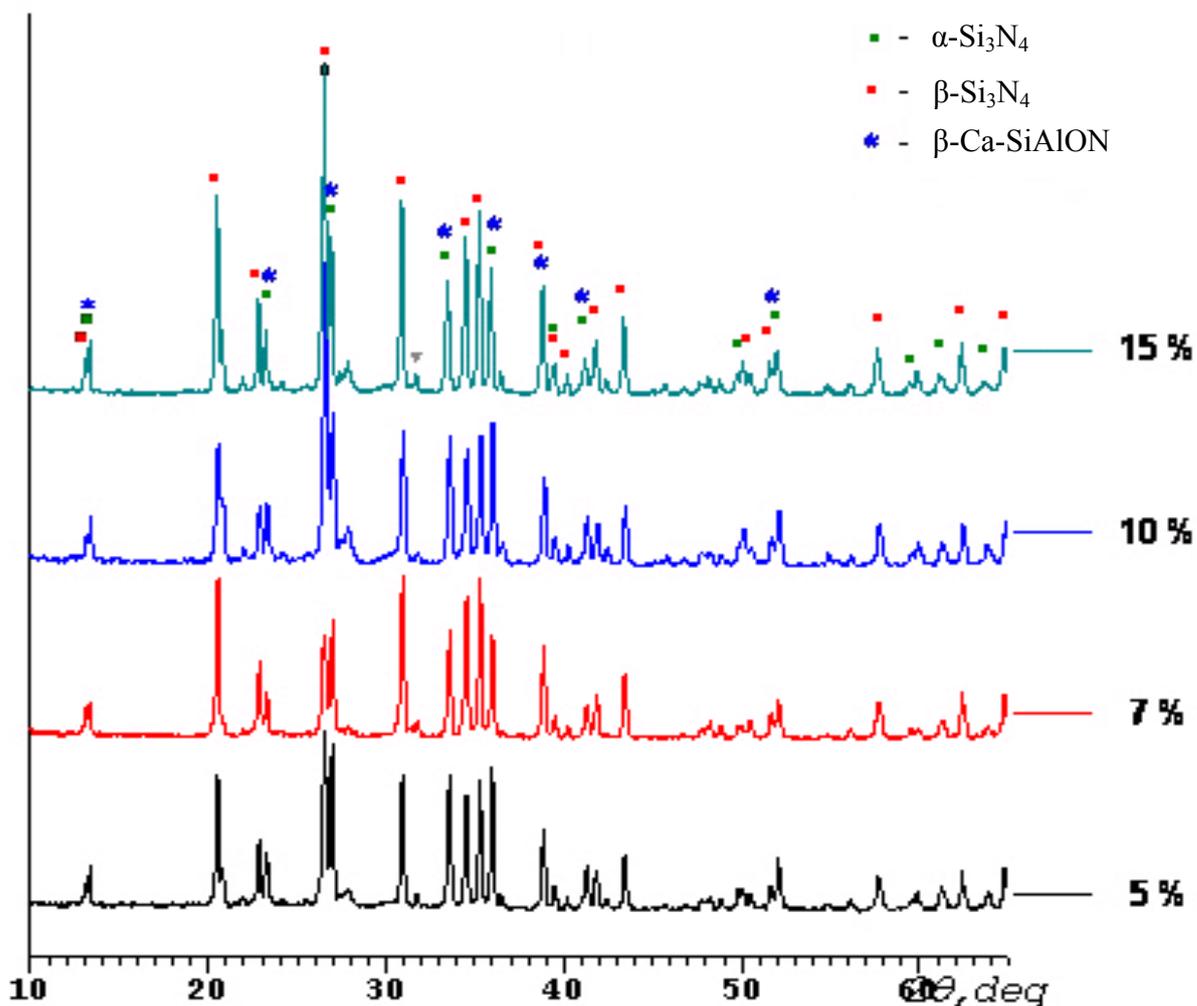


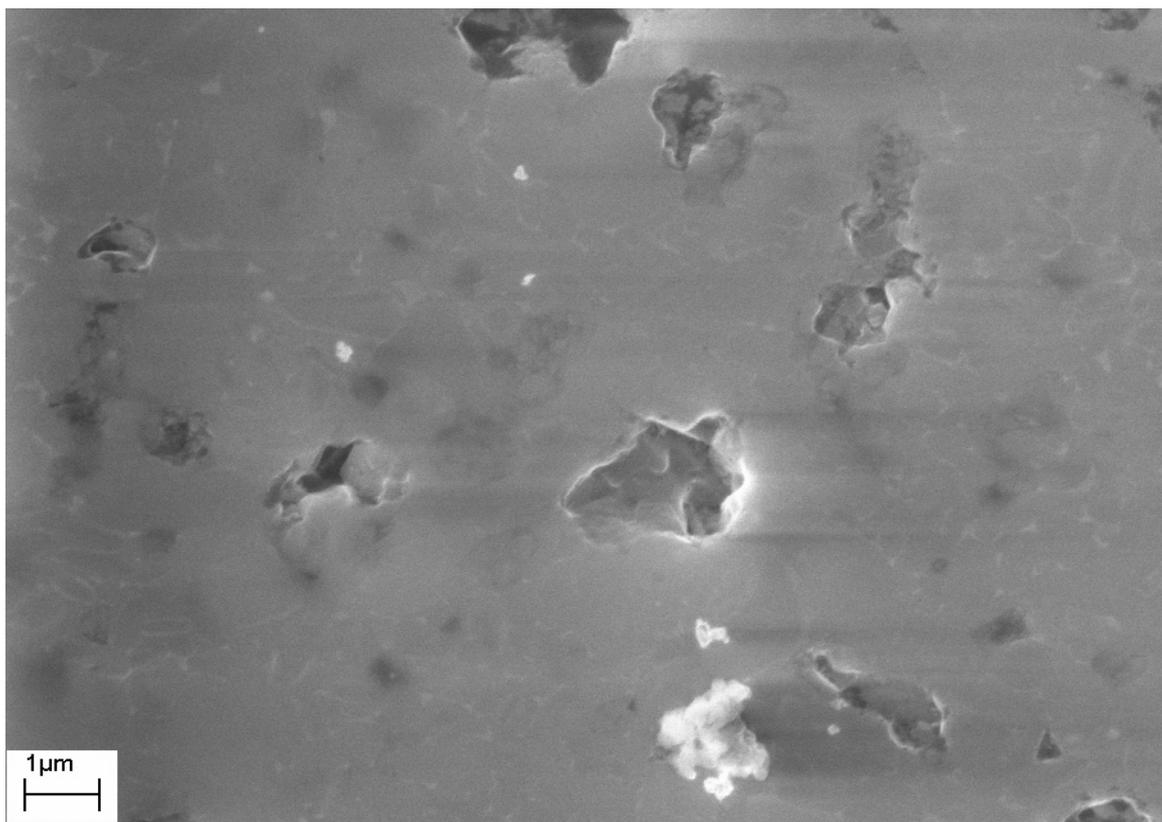
Рис. 37. Рентгенограммы керамики, полученной методом ГП при температуре 1650°C, с разным количеством добавки.

Область между зернами Si_3N_4 представляет собой β -Ca-сиалон - $\text{M}_{m/z}\text{Si}_{12-(m-n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$, - вследствие взаимодействия добавки алюминатов кальция с нитридом кремния.

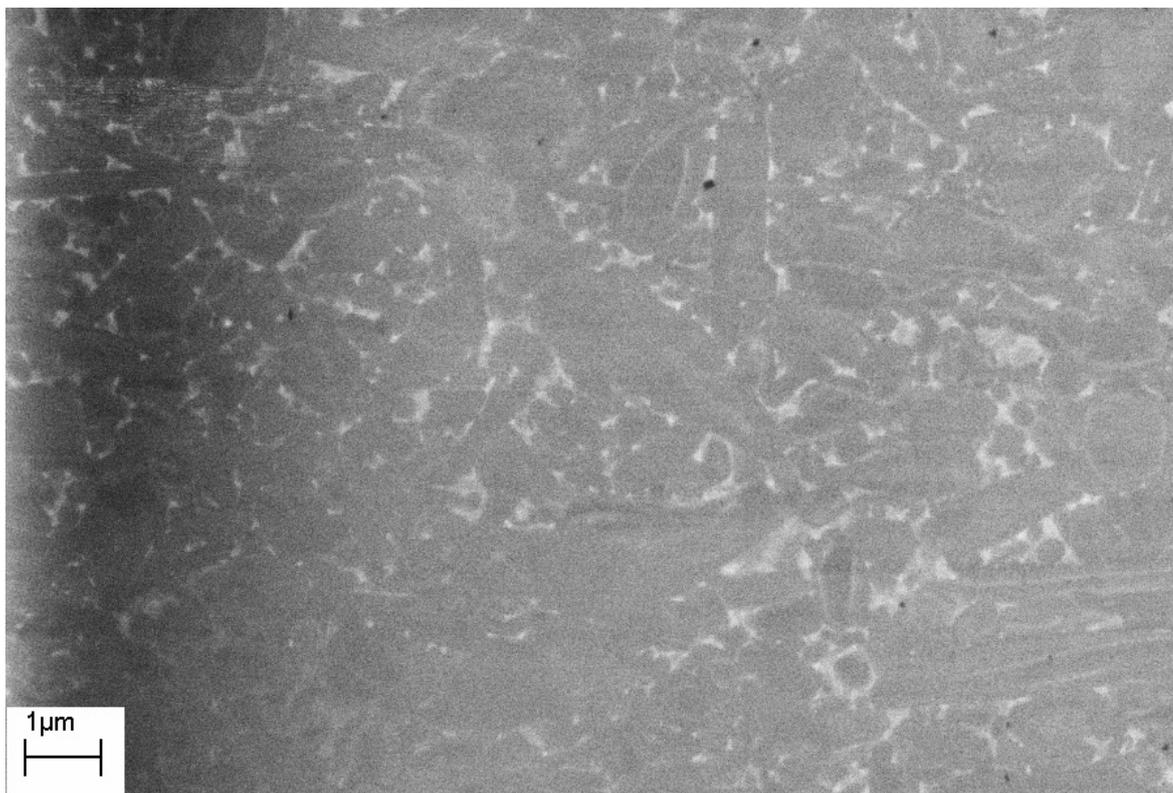
Основная фаза состоит из хаотически распределенных вытянутых кристаллов Si_3N_4 , с размером по длинной оси до 2 мкм (для 5 мас.% добавки) - 6 мкм (для 15 мас.% добавки), которые образуют плотный каркас. Более равномерное распределение межзеренных фаз наблюдается в образцах, содержащих 10 мас.% добавки E_2 (размеры скоплений второй фазы в этом образце не более 1,5 мкм, для других образцов около 2 мкм). Зерна β - Si_3N_4 (серые области на рис.38) имеют игольчатую или равноосную (изометричную) форму. Межзёренная фаза (светлые области на рис.38) окружает зерна β - Si_3N_4 . На фотоснимках шлифов видно, что средний размер зерен β - Si_3N_4 составляет

1-2 мкм, с отдельно встречающимися кристаллами до 6 мкм. На рис. 38.а видно, что при содержании добавки 5 мас.% остается значительное количество закрытых пор, которые практически отсутствуют в образцах, полученных с использованием большего количества добавки (рис 38.б и 38.в).

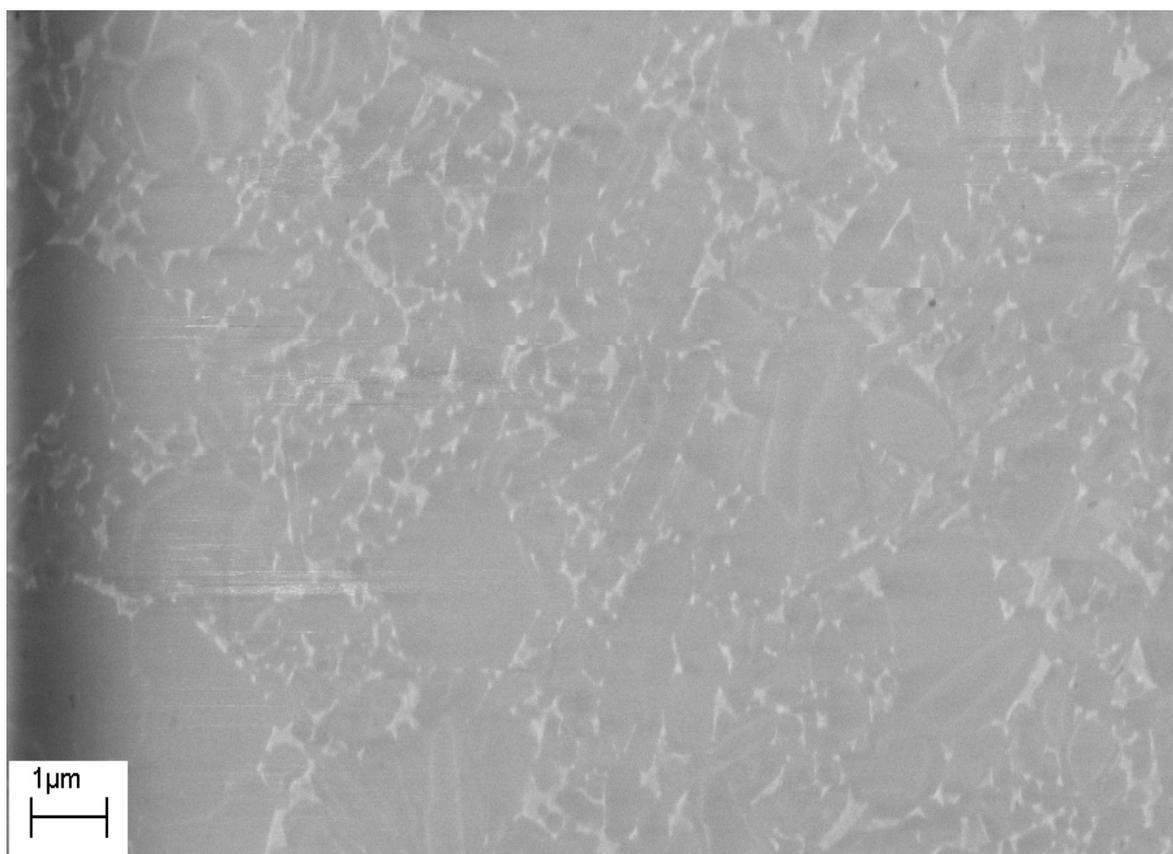
На рентгенограмме (рис. 37) видно, что фазовый $\alpha \rightarrow \beta$ переход Si_3N_4 в керамике с 5 мас.% и 7 мас.% добавки состава E_2 не завершен, и образцы характеризуются преобладанием α -фазы (о чем говорит соотношение интенсивностей дифракционных максимумов фаз на рентгенограммах). Для получения более плотной керамики необходимы более высокие температуры спекания. При содержании 10 мас.% и 15 мас.% добавки состава E_2 в образцах, в качестве основных, наблюдаются фазы $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ и $\beta\text{-Ca-сиалон}$, в результате чего формируется более плотная керамика с более высокими свойствами (рис. 38, 39).



а)



б)



в)

Рис 38. Микроструктура керамики на основе нитрида кремния с содержанием добавки а) 5 мас.%, б) 10 мас.%, в) 15 мас.% (обозначения фаз: темносерая- Si_3N_4 , светлосерая - сиалон).

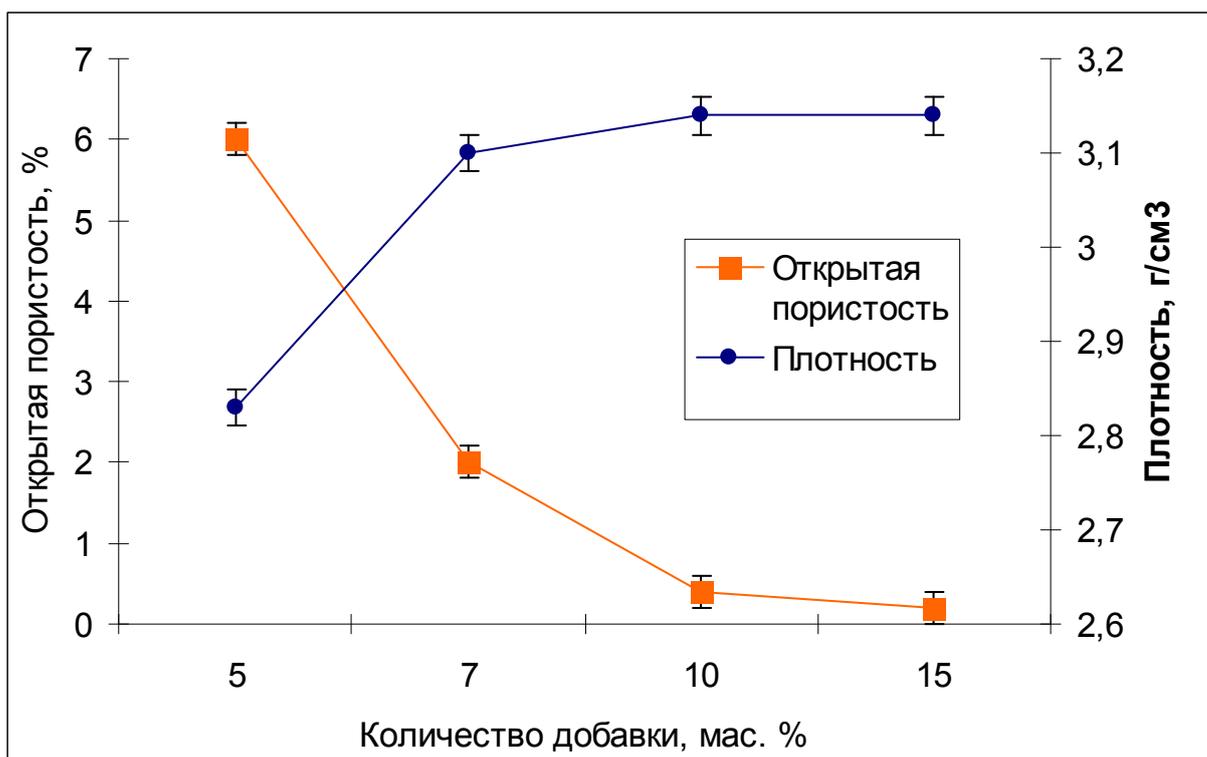


Рис. 39. Зависимость открытой пористости и плотности керамики от количества добавки.

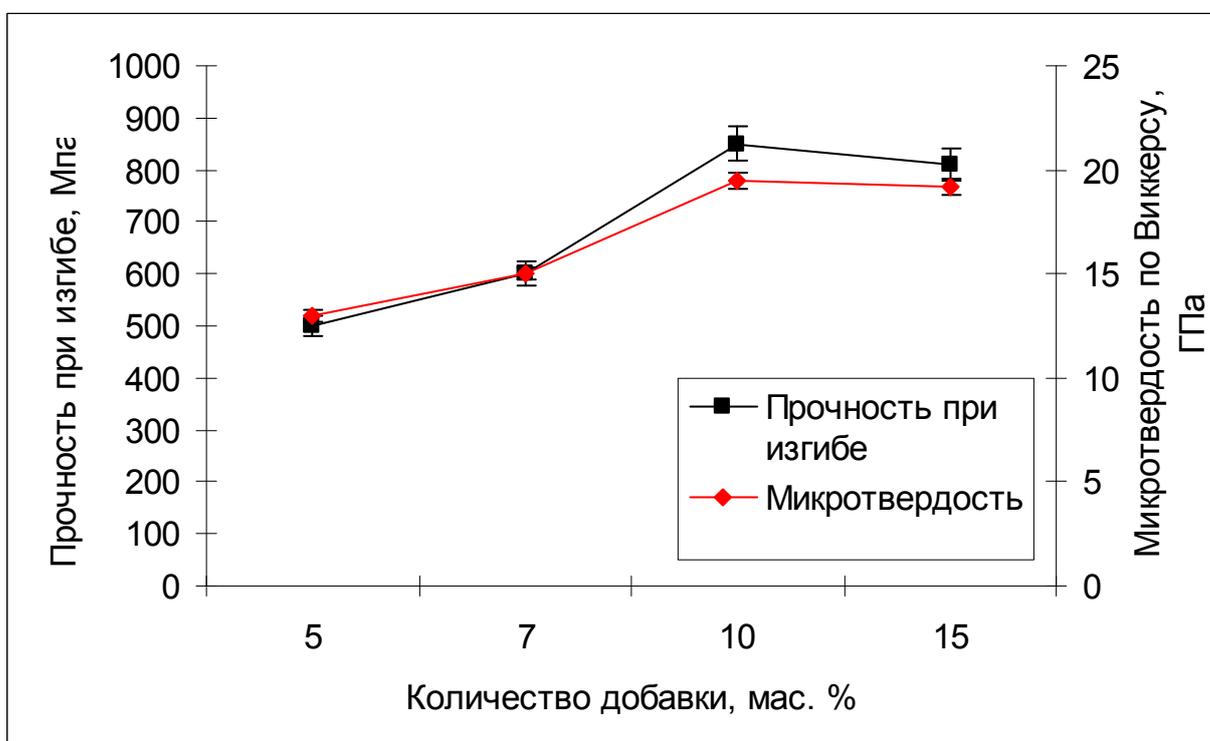


Рис. 40. Зависимость прочности при изгибе и микротвердости по Виккерсу керамики от количества добавки.

По-видимому, это обусловлено тем, что свойства керамики с 10 мас.% добавки состава E₂ определяются свойствами непосредственно нитрида кремния. На свойства керамики с 15 мас.% добавки состава E₂ большее влияние оказывает межзеренная фаза-β-Са-сиалон: т.к. механические свойства сиалона немного ниже, чем у нитрида кремния, рост его содержания выше 10 мас.% приводит к некоторому снижению механической прочности.

Исследования устойчивости керамических образцов к окислению на воздухе при повышенных температурах проводились с помощью термогравиметрического анализа (рис. 41) и экспериментов по прокаливанию при 1300°C на воздухе. В результате экспериментов можно утверждать, что полученная керамика, спеченная методом горячего прессования, содержащая 5-15 мас.% спекающей добавки в системе CaO-Al₂O₃ устойчива на воздухе до температур 1300°C. Керамика с 5 мас.% добавки ведет себя наиболее нестабильно. Это обусловлено фазовым составом керамики, преобладающим компонентом в которой является α-Si₃N₄, который активно окисляется при температурах выше 1000°C, а также пористой структурой.

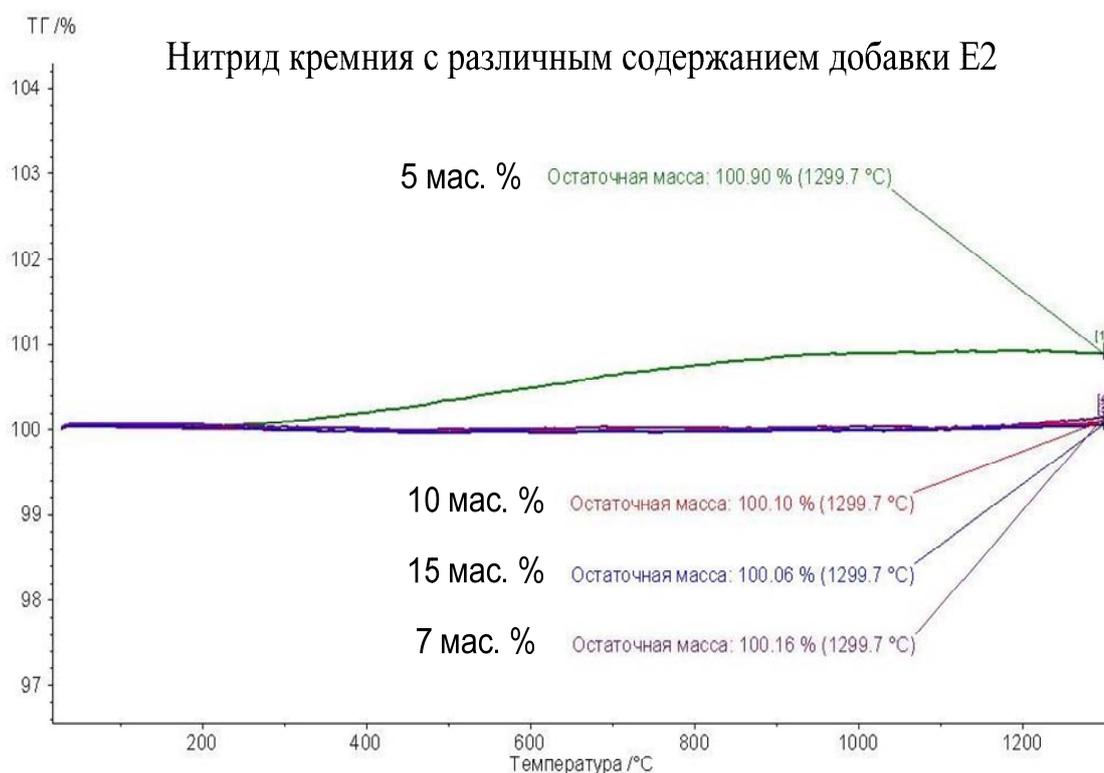


Рис. 41. Кривые окисления образцов керамики с различным содержанием добавки.

Отдельный интерес представляла керамика с 7 мас.% добавки состава E_2 . Как известно из литературы [4-8], чем меньше вторичных фаз в керамике, с более низкими прочностными характеристиками, тем выше механические свойства. Поэтому, образцы с 7 мас.% добавки состава E_2 изучены более детально. Кроме того, при температуре обжига 1650°C у данной керамики отмечаются достаточно высокие механические свойства: прочность при изгибе до 620 МПа, микротвердость по Виккерсу 16 ГПа (рис. 42), плотность $3,10 \text{ г/см}^3$. Очевидно, что обжиг при температуре 1650°C недостаточен для получения плотной керамики с 7 мас.% добавки состава E_2 , и в экспериментах температуру обжига повышали в интервале $1600\text{-}1800^\circ\text{C}$ с шагом в 50°C .

Исследовали свойства керамики с 7 мас.% добавки состава E_2 в зависимости от температуры обжига. Свойства керамики, полученной методом горячего прессования, представлены в таблице 13. С увеличением температуры обжига наблюдается увеличение плотности, прочности и микротвердости керамики, а также возрастает стойкость к окислению. Наилучшие результаты достигнуты при температуре спекания 1750°C .

У керамики, обожженной при температуре 1750°C , у которой отмечены наилучшие свойства при комнатной температуре, измерена прочность при изгибе при температуре 1400°C (табл. 13). Она составила 400 МПа.

Табл.13. Свойства керамики на основе Si_3N_4 с 7 мас.% добавки состава E_2 при разных температурах обжига с временем выдержки 1,5 ч.

Температура, $^\circ\text{C}$	Плотность, г/см^3	Механическая прочность на изгиб, МПа	Микротвердость по Виккерсу, ГПа	Механическая прочность на изгиб при 1400°C , МПа
1650	3,10	600	16	-
1700	3,11	720	16,5	-
1750	3,16	810	18,2	400

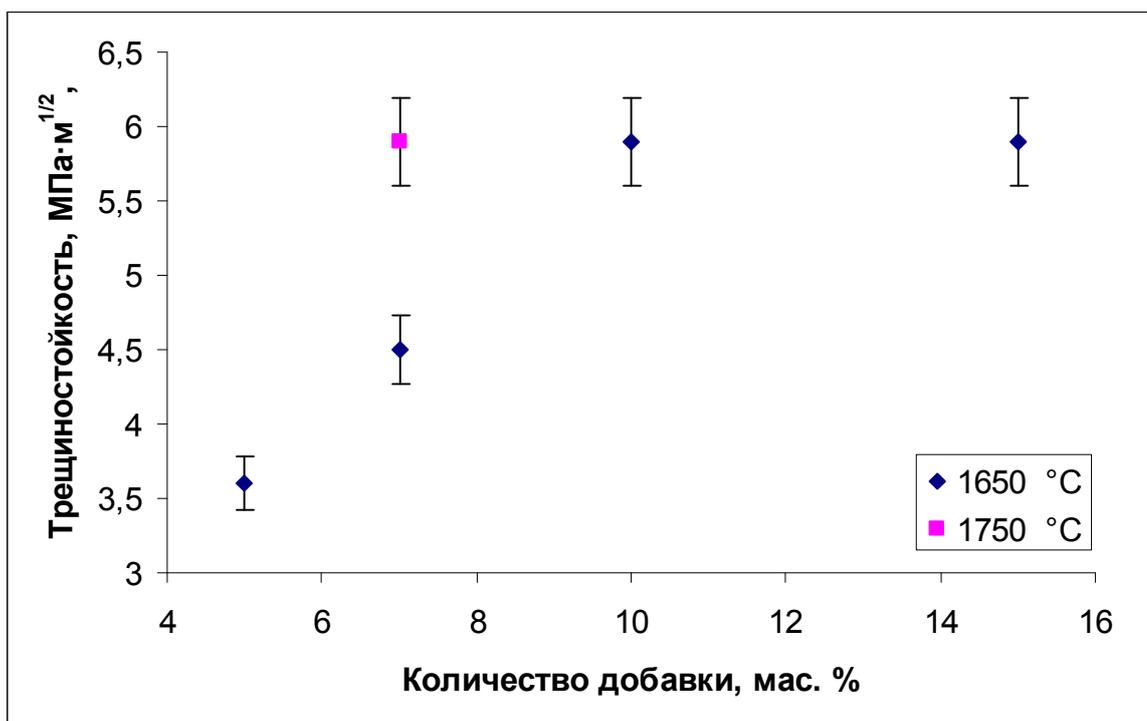


Рис. 42. Зависимость трещиностойкости керамики от содержания добавки.

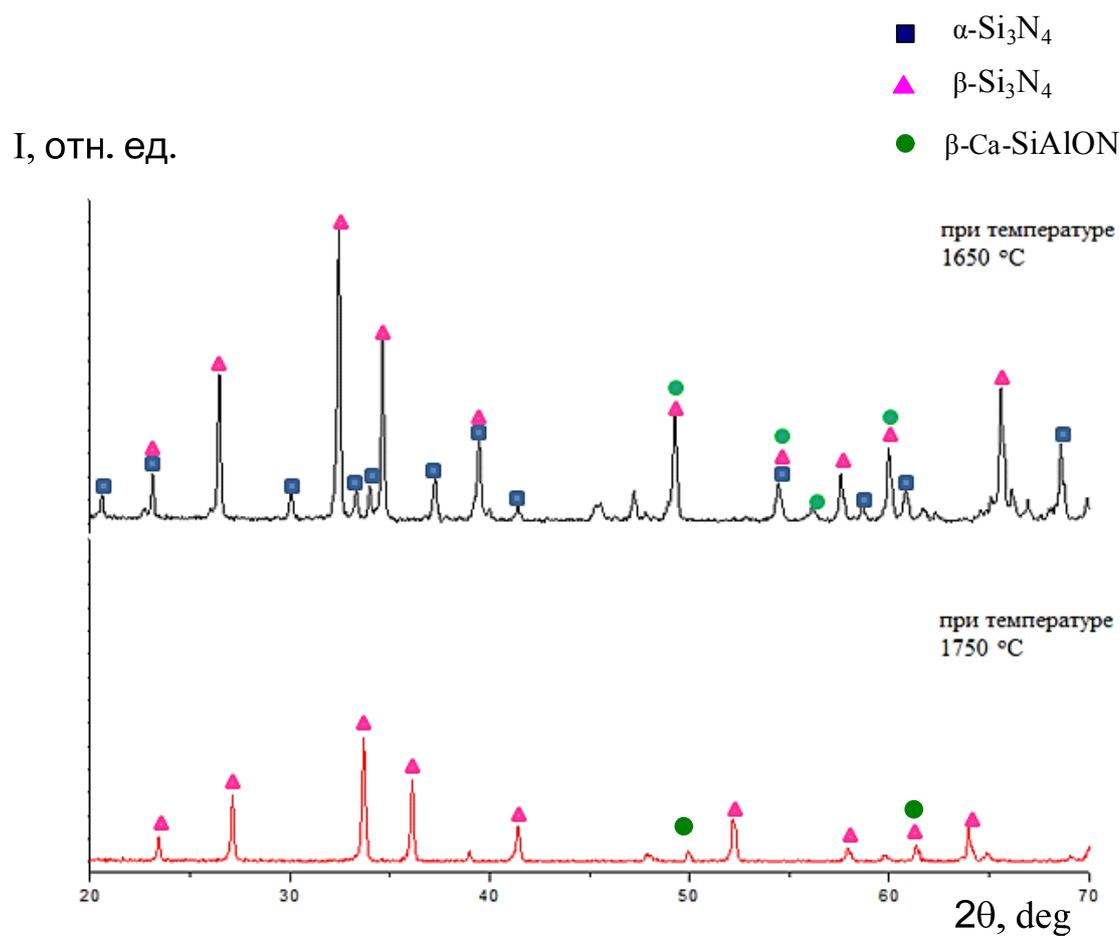


Рис. 43. Рентгенограмма керамики, полученной методом ГП при температурах 1650°C и 1750°C, с 7 мас.% добавки состава E₂.

На рентгенограммах (рис. 43) видно, что с увеличением температуры спекания одновременно с уплотнением материала уменьшается содержание α -фазы Si_3N_4 вследствие $\alpha \rightarrow \beta$ превращения. При этом, на начальной стадии спекания керамики при температуре 1650°C процесс уплотнения еще не завершился.

С увеличением температуры спекания до 1750°C образование $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ идет более интенсивно. На рентгенограмме керамики видно, что при температуре спекания 1750°C основной фазой является $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, что обеспечивает большую плотность и получение спеченной керамики с более высокими свойствами. Основной межзёренной фазой является $\beta\text{-Ca}$ -сиалон, но его количество незначительно. $\beta\text{-Ca}$ -сиалон способствует уплотнению материала, равномерно распределяясь в межзёренном пространстве, не снижая свойств керамики.

Исследования устойчивости керамических образцов к окислению на воздухе при повышенных температурах проводили с помощью термогравиметрического анализа (рис. 44, 45). Экспериментальные результаты позволяют утверждать, что керамика, содержащая 7 мас.% спекающей добавки состава E_2 , полученная методом горячего прессования, устойчива на воздухе до температур 1400°C (выдержка в окислительной атмосфере не привела к существенному набору массы образца). Эти данные также согласуются с высоким значением механической прочности при изгибе образцов при той же температуре.

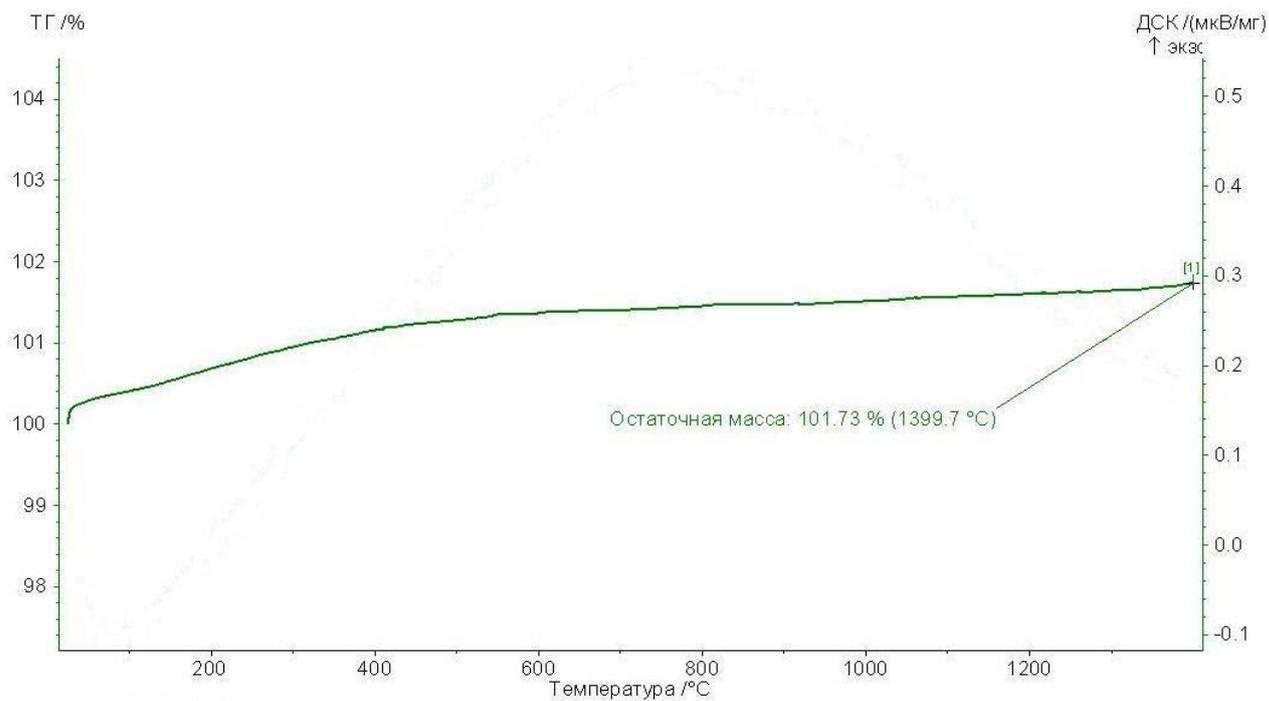


Рис. 44. Кривая окисления керамики с 7 % добавки состава E₂, обожженной при 1650°C.

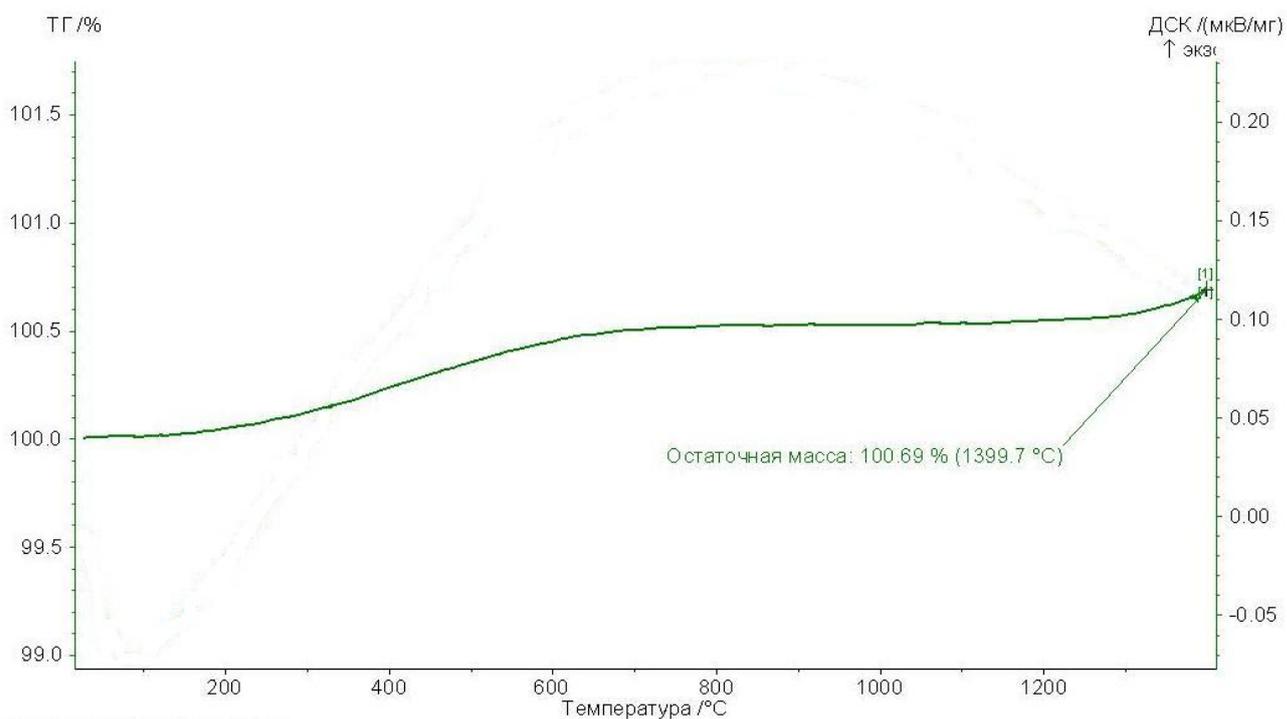


Рис. 45. Кривая окисления керамики с 7 мас.% добавки состава E₂, обожженной при 1750°C.

Таким образом, при использовании метода горячего прессования при температуре обжига 1650°C получена керамика на основе нитрида кремния с 10 мас.% добавки состава E₂ со следующими свойствами: прочность при изгибе при комнатной температуре до 850 МПа, микротвердость по Виккерсу 19,5 ГПа, плотность 3,14 г/см³ и стойкостью к окислению до 1300°C. Методом горячего прессования при температуре обжига 1750 °C получена керамика на основе нитрида кремния с 7 мас.% добавки состава E₂ со следующими свойствами: прочность при изгибе при комнатной температуре до 820 МПа, прочность при изгибе при 1400°C до 400 МПа, микротвердость по Виккерсу 17,2 ГПа, плотность 3,15 г/см³ и стойкостью к окислению до 1400°C.

3.3. Микроструктура и свойства керамики на основе СВС порошка нитрида кремния с добавками CaO - Al₂O₃ и AlN, полученной методом горячего прессования.

Существует два типа сиалоновых фаз, которые представляют интерес в качестве конструкционной керамики, которые представляют собой твердые растворы на основе α- и β-Si₃N₄. β-сиалон формируется путем одновременной равнозначной замены Si-N на Al-O и наиболее часто описывается формулой Si_{6-z}Al_zO_zN_{8-z}. В этой формуле z может изменяться непрерывно от нуля до 4.2 [190-193]. Область однородности β-сиалона простирается вдоль Si₃N₄-Al₂O₃-AlN линии (рис. 46).

Элементарная ячейка β-сиалона содержит две формульные единицы Si₃N₄. Область существования α-сиалона ограничена пространством фазовой диаграммы Me-Si-Al-O-N, характеризующимся формулой Si₃N₄ - 4/3(Al₂O₃·AlN) - MeN·3AlN [194-196]. Элементарная ячейка α-SiAlON содержит четыре формульные единицы Si₃N₄ и может быть представлена общей формулой Me_mSi_{12-(m+n)}Al_(m+n)O_nN_{16-n}, для иона металла Me.

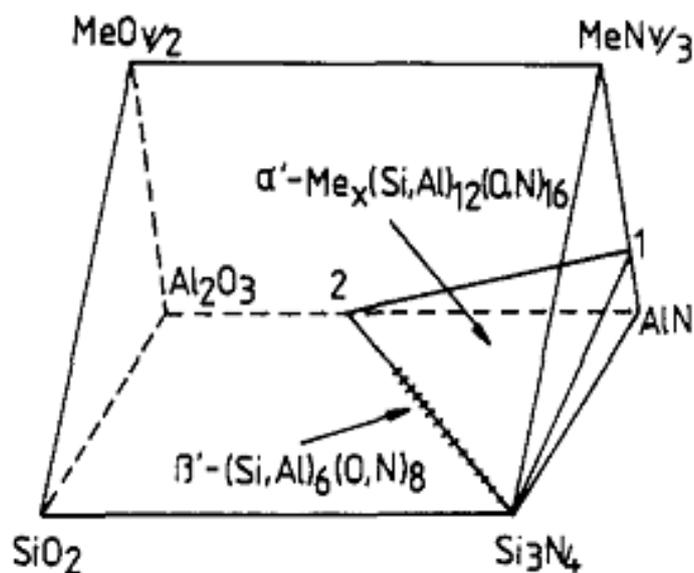


Рис. 46. Схематическая фазовая диаграмма Me-Si-Al-O-N стабильных областей α - и β -сиалона.

Табл.14. Свойства керамики на основе нитрида кремния [201-204]

	Параметры кристаллической решетки (А)		Морфология	Механические свойства	
	а	с		H _{V10} , (ГПа)	K _{1C} , (МПа·м ^{-1/2})
α - Si ₃ N ₄	7,7541(4)	5,6217(4)	равноосная	<20	~3
β - Si ₃ N ₄	7,6044(2)	2,9075(1)	вытнутая	<18	4-7
α -SiAlON	7,801- 7,864	5,679- 5,720	равноосная	16-22	
β -SiAlON	7,610- 7,716	2,911- 3,007	вытнутая	14-18	5-7

Фазовый переход между α - и β -сиалонами должен удовлетворять следующему условию [197-202]:



Керамические материалы на основе α -фазы Si_3N_4 и SiAlON обладают более высокой микротвердостью, так как имеют равноосную морфологию зерен. Но прочность при изгибе и трещиностойкость их ниже по сравнению с β - Si_3N_4 и фазами SiAlON , у которых удлиненная морфология зерна.

Изучение влияния содержания нитрида алюминия на свойства керамики на основе нитрида кремния с добавкой состава E_2 , выполняли с учётом данных работы [206], в которой использовали большие количества AlN в исходной шихте порошка нитрида кремния. Поэтому, характер влияния на свойства и фазовый состав получаемой керамики, устанавливали в экспериментах на смесях, содержащих в исходной шихте 3, 5 и 7 мас.% AlN , так как при введении нитрида алюминия свыше 10 мас.%, механические свойства керамики, кроме микротвердости, резко снижались [206].

В экспериментах использовали два вида порошков нитрида алюминия с разной морфологией и химическим составом.

Для получения образцов керамических композитов на основе нитрида кремния со спекающими добавками 10 мас.% алюминатов кальция состава E_2 и нитрида алюминия (3, 5, 7 мас.% AlN) исходную смесь засыпали в графитовую пресс-форму и спекали методом горячего прессования в течение 1 ч в среде азота при температуре 1650°C . Обжиг вели по режиму, представленному на рис. 32. В результате получены керамические образцы следующих композитов:

$\text{Si}_3\text{N}_4 + 10$ мас.% добавки состава $\text{E}_2 + (3$ мас.%, 5 мас.%, 7 мас.%) $\text{AlN}(1)$;

$\text{Si}_3\text{N}_4 + 10$ мас.% добавки состава $\text{E}_2 + (3$ мас.%, 5 мас.%, 7 мас.%) $\text{AlN}(2)$,

По данным РФА установлено, что при жидкофазном механизме спекания взаимодействие Si_3N_4 с эвтектической композицией из алюминатов кальция и нитридом алюминия приводит к образованию межзёренных фаз на основе α - и β -Ca-сиалона. Наличие в исходных композициях AlN способствует образованию α -Ca-SiAlONa, а также влияет на соотношение α - Si_3N_4 и β -SiAlONa в керамике (Рис. 45, 46). Присутствие β - Si_3N_4 не регистрируется (по данным РФА). Это может быть связано с следующими фазовыми превращениями:



↓ + температура



↓ + CaO-Al₂O₃ + AlN



↓ + AlN



С увеличением содержания нитрида алюминия в образцах интенсивность пиков $\alpha\text{-Ca-SiAlON}$ на рентгенограмме возрастает (рис.47, 48). Данные локального рентгеноспектрального анализа шлифов керамики с проводящим слоем из Au (рис. 49) подтверждают распределение компонентов добавки {CaO-Al₂O₃-AlN} вокруг зёрен Si₃N₄.

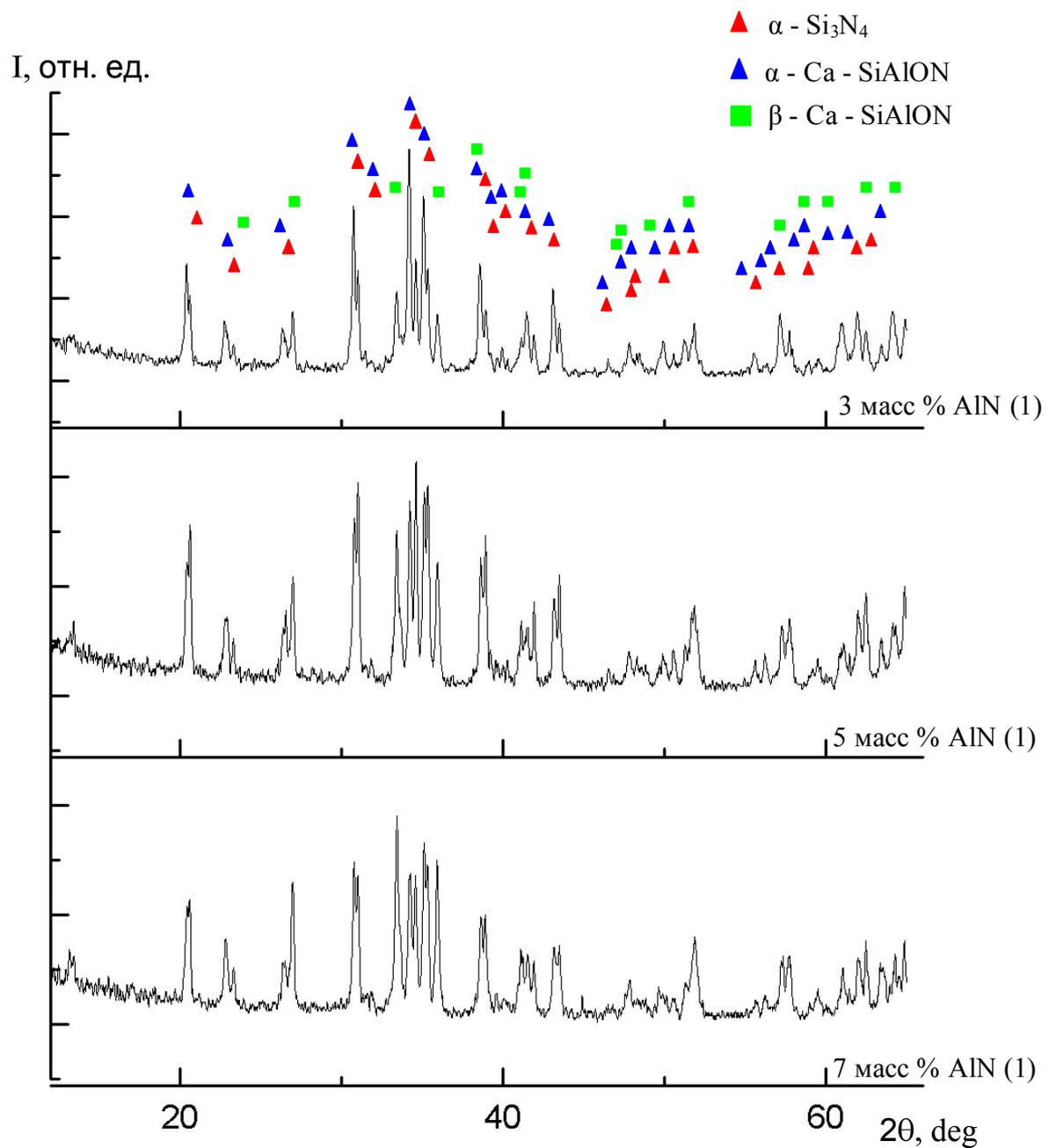


Рис. 47. Рентгенограммы керамики, полученной методом ГП при температуре 1650°C.

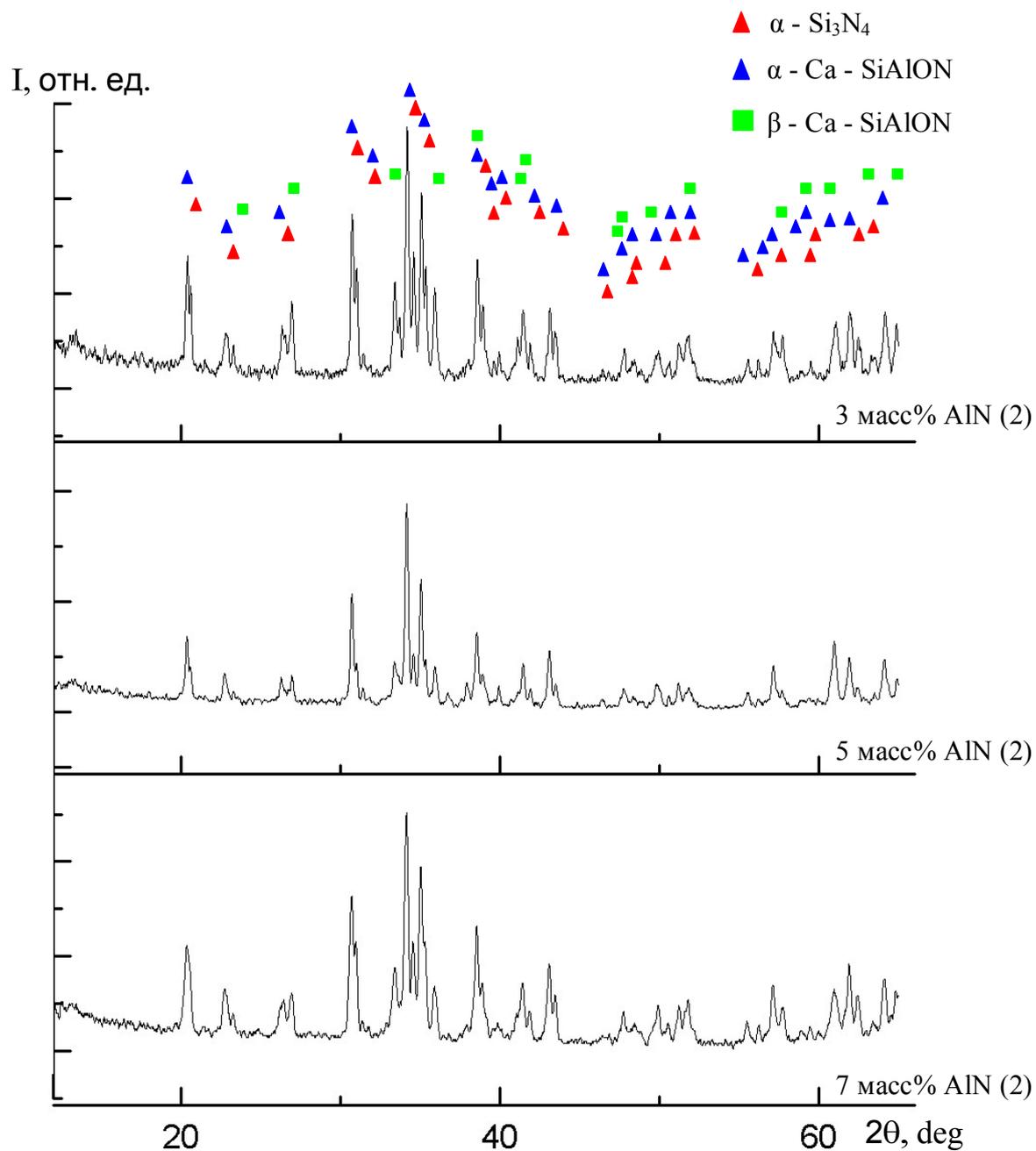


Рис. 48. Рентгенограммы керамики, полученной методом ГПА при температуре 1650°C.

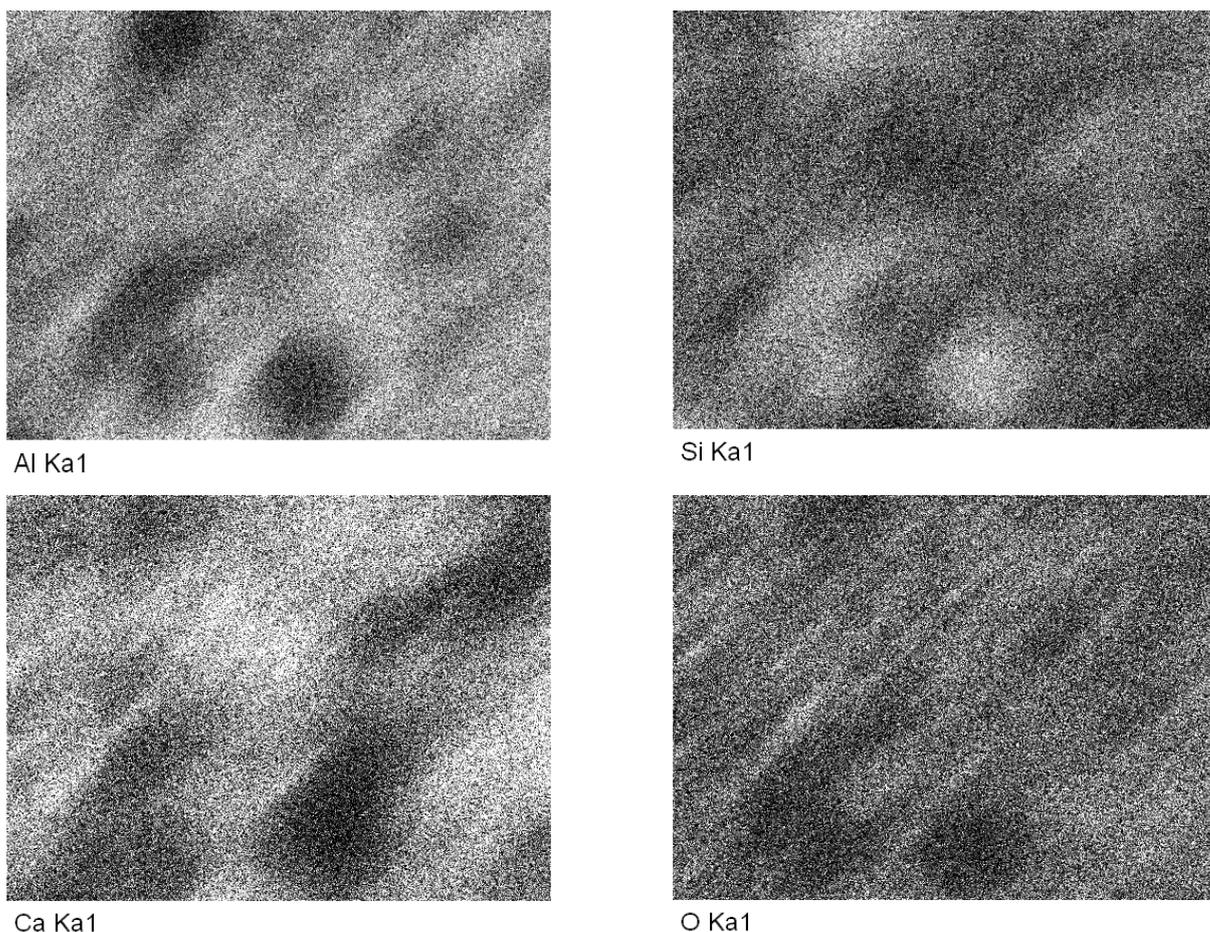


Рис.49. Изображения распределения элементов в керамике в характеристических рентгеновских лучах (размер области сканирования 9x12 мкм). Среднее содержание N=27.13 мас.%; O=6.02 мас.%; Al =6.86 мас.%; Si = 54.02 мас.%; Ca =2.07 мас.%; Au = 3.89 мас.% . Итог =100.00 мас.%.

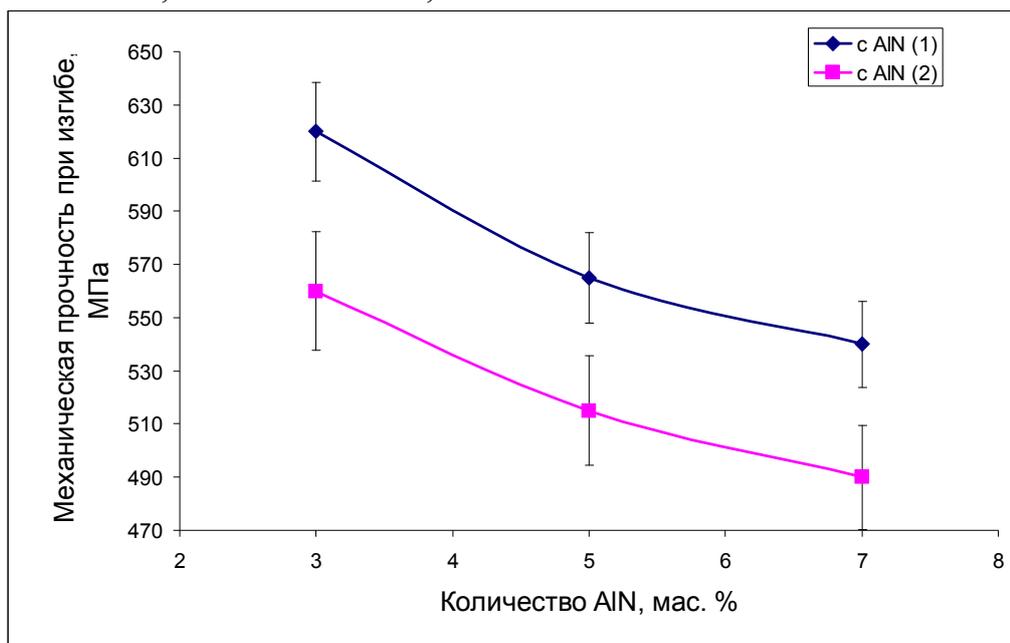


Рис. 50. Зависимость прочности при изгибе керамики от количества вводимого AlN.

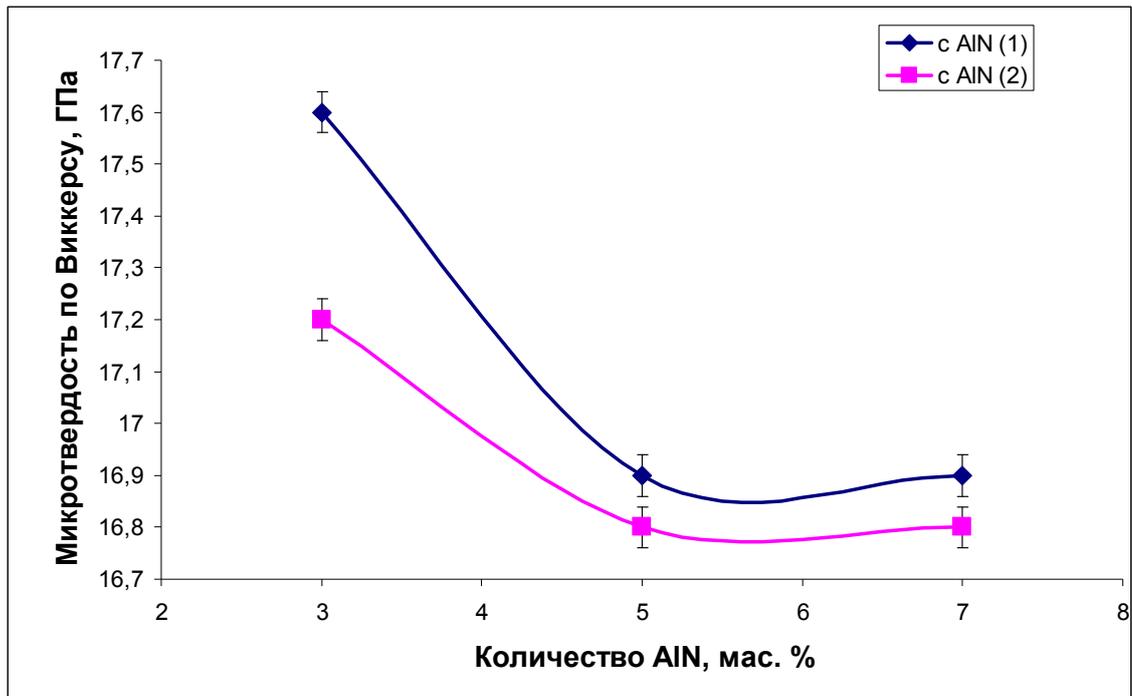


Рис. 52. Зависимость прочности при изгибе керамики от количества вводимого AlN.

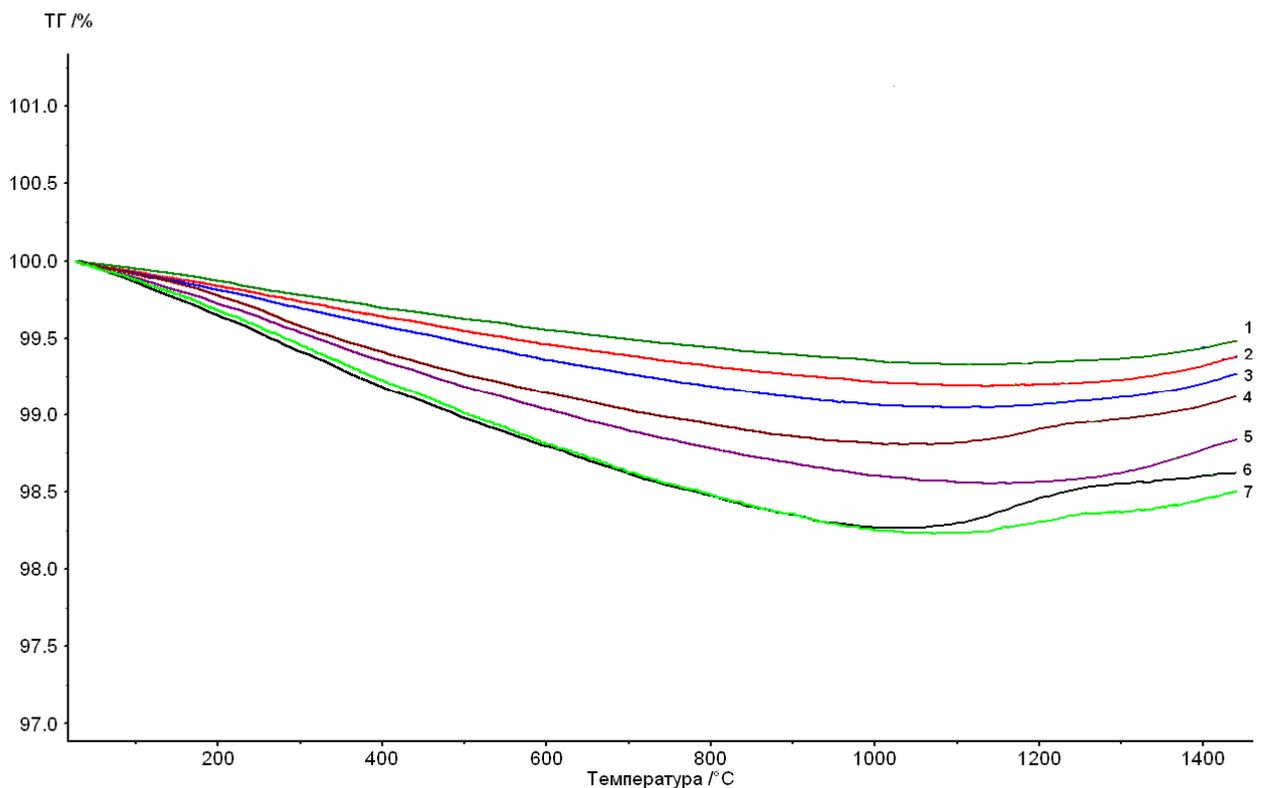


Рис.53. ТГ кривые нагревания на воздухе образцов керамики: 1 - Si_3N_4 + 10 мас.% добавки состава E_2 + 3 мас.% AlN (1); 2 - Si_3N_4 + 10 мас.% добавки состава E_2 + 5 мас.% AlN (1); 3 - Si_3N_4 + 10 мас.% добавки состава E_2 + 7 мас.% AlN (1); 4 - Si_3N_4 + 10 мас.% добавки состава E_2 ; 5 - Si_3N_4 + 10 мас.% добавки состава E_2 + 3 мас.% AlN (2); 6 - Si_3N_4 + 10 мас.% добавки состава E_2 + 5 мас.% AlN (2); 7 - Si_3N_4 + 10 мас.% добавки состава E_2 + 7 мас.% AlN (2).

На рис.53 приведены ТГ кривые нагревания на воздухе образцов керамики: 1 - Si_3N_4 + 10 мас.% добавки состава E_2 + 3 мас.% AlN (1); 2 - Si_3N_4 + 10 мас.% добавки состава E_2 + 5 мас.% AlN (1); 3 - Si_3N_4 + 10 мас.% добавки состава E_2 + 7 мас.% AlN (1); 4 - Si_3N_4 + 10 мас.% добавки состава E_2 ; 5 - Si_3N_4 + 10 мас.% добавки состава E_2 + 3 мас.% AlN (2); 6 - Si_3N_4 + 10 мас.% добавки состава E_2 + 5 мас.% AlN (2); 7 - Si_3N_4 + 10 мас.% добавки состава E_2 + 7 мас.% AlN (2). Термогравиметрические данные показывают, что ТГ кривые образцов 1, 2, 3 (для образцов с AlN (1)) лежат выше, а для образцов 5, 6, 7 (для образцов с AlN (2)) лежат ниже кривой 4 (образец без добавки AlN). Одной из причин такого поведения можно связать с различиями плотности и открытой пористости образцов и содержанием кислорода в исходных порошках нитрида алюминия. На рис. 53 видно, что полученные композиты « Si_3N_4 + α - или β -Ca-SiAlON» устойчивы к окислению на воздухе до 1300°C.

Таким образом, методом горячего прессования в среде азота экспериментально исследованы условия синтеза керамики на основе Si_3N_4 со спекающими добавками алюминатов кальция (10 мас.% добавки состава E_2) в зависимости от содержания (3, 5, 7 мас.% AlN) и дисперсности СВС нитрида алюминия (№1 и №2) при температуре обжига 1650°C. Установлено, что при жидкофазном механизме спекания взаимодействие Si_3N_4 с эвтектической композицией из алюминатов кальция приводит к образованию межзёренных фаз на основе альфа- и бета-Са-сиалона. Введение в исходные композиции AlN способствует более полному превращению в α - Са - SiAlON, а также влияет на соотношение α - Si_3N_4 и β -Ca-SiAlON в керамике, присутствие β - Si_3N_4 не отмечается. Установлено, что наилучшие показатели имеет керамика, полученная при введении в исходную композицию 3 мас.% крупнозернистого порошка нитрида алюминия (№1) (прочность на изгиб 620 МПа). У этого же состава отмечается и наибольшая стойкость к окислению до 1300°C. Термогравиметрическим анализом показано, что полученные композиты « Si_3N_4 + α - β -Ca - SiAlON» устойчивы к окислению на воздухе до 1300°C.

4. Получение керамики методом обжига в СВС-реакторе.

4.1. Формование заготовок.

В качестве исходной шихты использовали смесь порошка нитрида кремния с добавкой добавки состава E_2 , вводимой в количестве 7, 10 и 15 мас.%. Характеристики исходных порошков нитрида кремния и спекающей добавки рассмотрены в главах 2.2.1 и 2.2.6. Так же в исходную шихту вводили от 15 и 30 мас.% элементарного кремния. Введение элементарного кремния связано с частичным реакционным спеканием, т.к. во время реакционного спекания получаемый материал (вторичный нитрид кремния) увеличивается в объёме и будет заполнять внутренние поры [207].

Для гомогенизации смесей и интенсификации процесса спекания смешение порошков нитрида кремния и добавки производили в планетарной мельнице диоксидциркониевыми шарами в течение 5 минут при соотношении по массе материал:шары = 1:5. Затем полученный порошок протирали через сито с размером ячейки 0,25 мм. Исследования по получению наиболее плотных полуфабрикатов проводили с использованием различных временных технологических связок (ВТС) при одинаковом давлении.

Прессование образцов в виде балочек проводили в металлической форме 40×4 на гидравлическом прессе до давления 175 МПа с использованием в качестве временной технологической связки (ВТС) водного раствора поливинилового спирта, парафина, а так же без применения связки. Масса навески составляла 1,5 г. При введении связки порошок гранулировали протираанием через сито 0,25 мм. Полученные результаты приведены на рис. 54. Плотность сырца оценивали по результатам вычисления объема образцов и взвешивания на аналитических весах. Определено оптимальное давление прессования образцов нитрида кремния без связки и со связкой (Рис. 54). Оно составило 150 МПа. Далее в качестве ВТС использовали парафин. Использование парафина в качестве ВТС обеспечивает более равномерную мелкую пористость [208]. Полученные образцы помещали в оболочку. В

качестве оболочки использовался латекс. Затем образцы подвергли дополнительному уплотнению в изостате при $P = 220$ МПа.

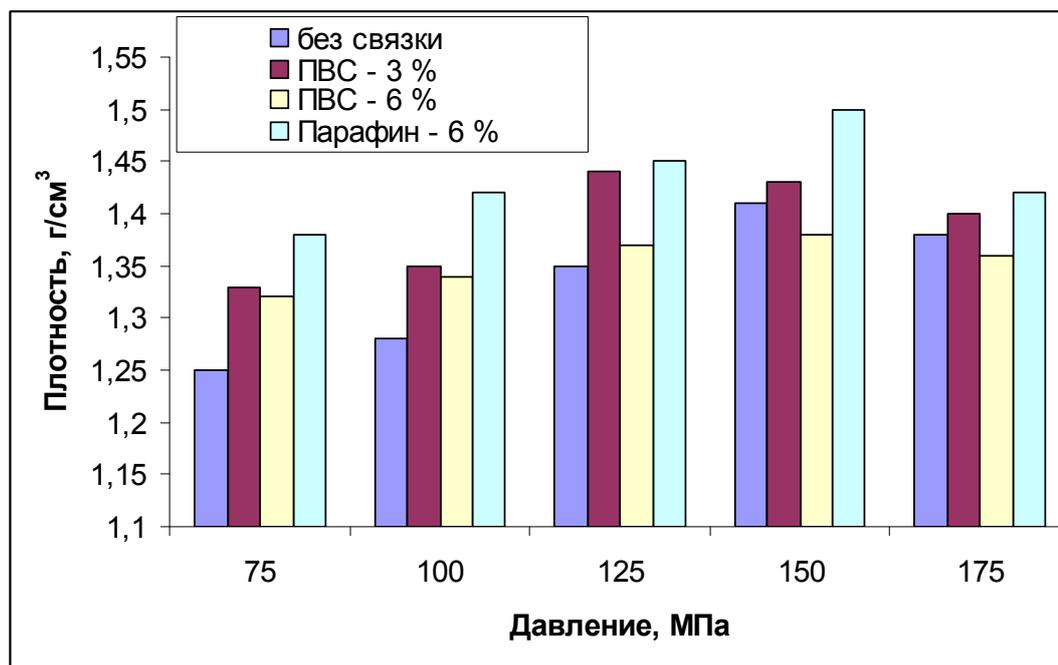


Рис. 54. Зависимость плотности образцов от давления прессования.

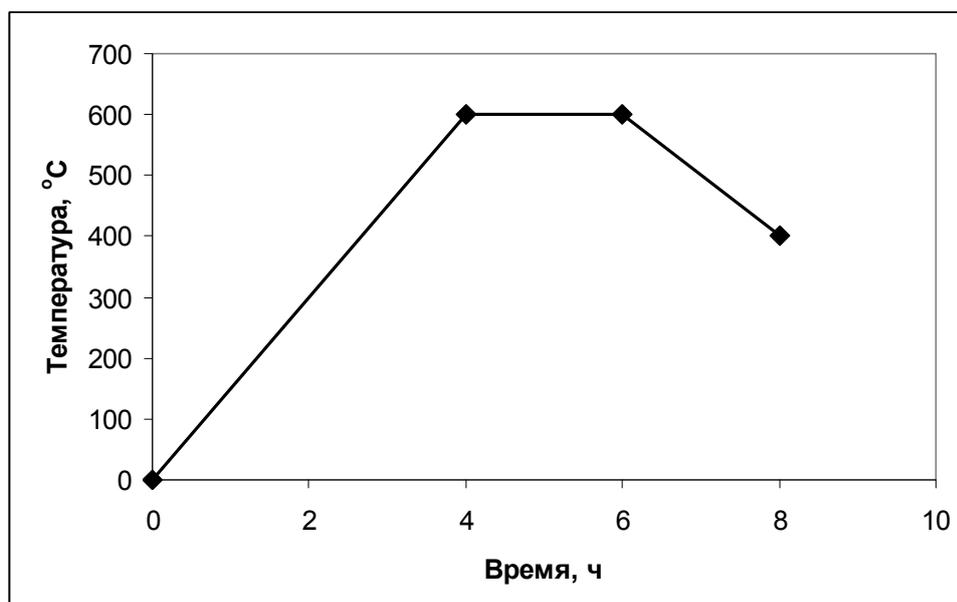


Рис. 55. Режим удаления парафина из прессованных образцов.

После формования сырца, перед его обжигом, проводили стадию по удалению из них связующего. Удаление термопластичной связки осуществляли по температурному режиму, представленному на рис. 55 в печи с силитовыми нагревателями. Для всех образцов удаление связки проводили в засыпке из глинозема Г-00 в корундовых тиглях.

4.2. Обжиг в СВС реакторе низкого давления.

Обжиг сырцов выполняли в промышленном реакторе СВС-30, с рабочим объемом 30 литров, в атмосфере азота. Давление азота в реакторе составляло 50 атм. Изделие спекают в СВС-реакторе в условиях повышенных температур и давлений. Температура термической обработки заготовок может достигать 2100°C, что позволяет провести быстрое спекание без диссоциации нитрида кремния, давление газа внутри реактора при спекании может достигать 150 МПа, что также позволяет уплотнять спекаемые изделия.

Спекание образцов проводили в засыпке из нитрида кремния и кремния. Соотношение компонентов засыпки $\text{Si}:\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 = 45:55$. Масса засыпки составляла 5 кг. Сначала на лодочку засыпали первый равномерный слой шихты (50 мм) и на него аккуратно помещали образцы (рис. 56). После чего, образцы покрывали вторым слоем засыпки. Инициирование процесса СВС осуществлялось подачей кратковременного электрического импульса на вольфрамовую спираль, которая касалась поджигательной смеси, состава $\text{Ti}+\text{C}$. В результате формировалась волна горения, которая распространялась по не нагретому веществу горизонтально. Открытие-закрытие реактора осуществляли с пульта управления с использованием гидравлического привода. Для определения температуры горения и скорости распространения фронта горения использовали термопарный метод (рис. 57).

Температурный режим обжига образцов из нитрида кремния показан на рис. 58. Скорость горения составила 1,2 мм/с. После обжига образцы извлекали и очищали от спека.

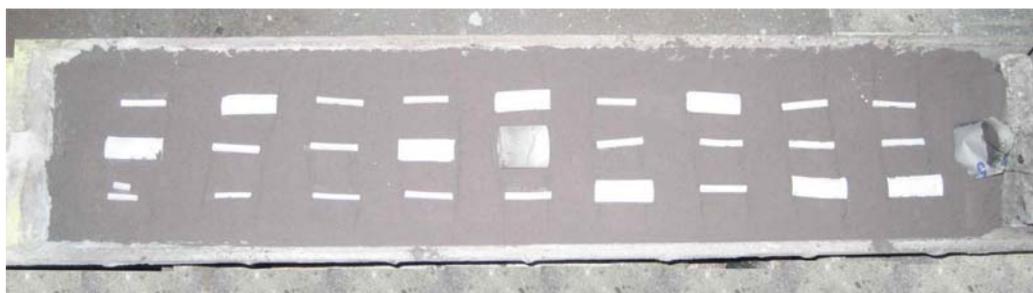


Рис. 56. Фото расположения образцов в реакторе.

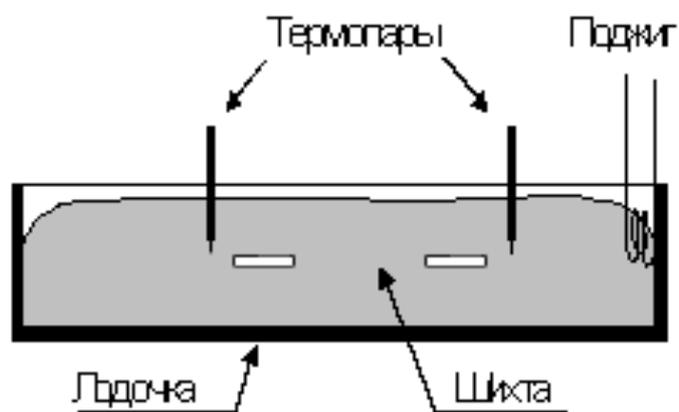


Рис. 57. Расположение термопар в шихте.

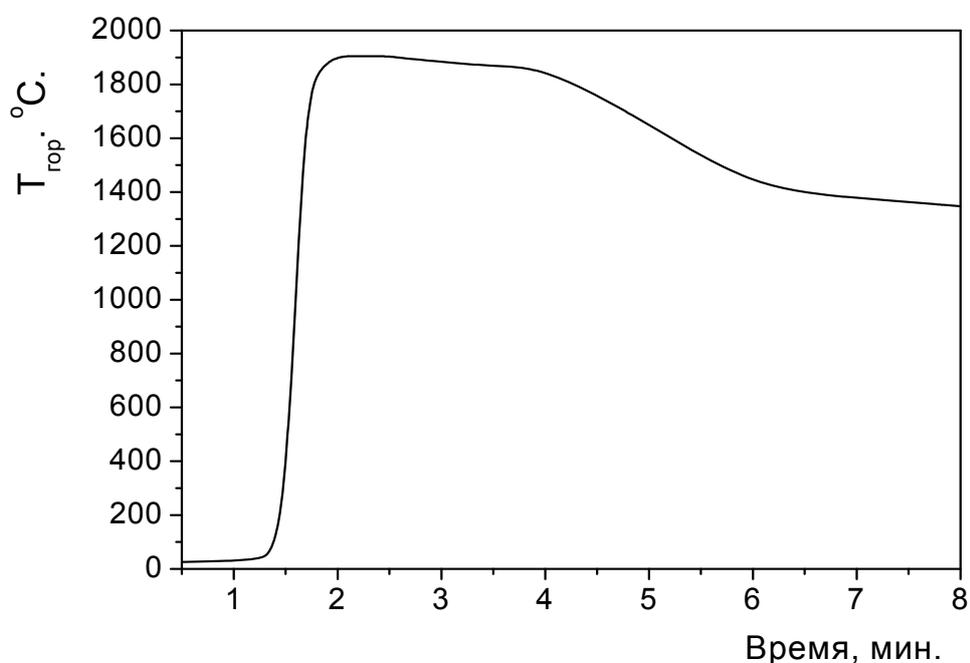


Рис. 58. Режим обжига в реакторе СВС.

Состав засыпки с соотношением компонентов засыпки $\text{Si}:\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 = 45:55$ выбран по температуре ее горения, составляющей примерно 1900°C . В результате обжига на основе шихты с соотношением компонентов засыпки $\text{Si} : \beta\text{-Si}_3\text{N}_4 = 50:50$ установлено, что температура горения достигает 2000°C , что приводит к частичной или полной диссоциации образцов.

4.3. Микроструктура и свойства керамики на основе СВС порошка нитрида кремния с добавкой $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$, полученная методом обжига в СВС-реакторе низкого давления.

Во всех керамических образцах можно выделить две структурные составляющие: основную фазу и фазу, относящуюся к межзеренной области (рис. 59, 60). Нитрид кремния представлен только β -фазой, что говорит о полном превращении α - фазы в β - Si_3N_4 в процессе спекания при этих условиях (рис. 59, 60).

Область между зернами Si_3N_4 представляет собой β -Ca-сиалон $\text{M}_{m/z}\text{Si}_{12-(m-n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ вследствие взаимодействия добавки с нитридом кремния. Предварительно исследования проводили на образцах нитрида кремния с разным количеством спекающей добавки состава E_2 без добавления кремния. Образцы получились пористыми, с низкой плотностью (рис. 61, 62, 63). Открытая пористость у образцов с 7 мас.% добавки состава E_2 достигала 26,5 %. Ввиду этого, в исходную шихту добавляли до 30 мас.% Si. Как отмечалось выше, добавление 30 мас.% Si в исходную шихту способствует уменьшению закрытой пористости и увеличению размеров зерна за счет образования вторичного нитрида кремния.

Как видно на рис. 64, добавление кремния уменьшает количество закрытых пор, способствует росту зерна нитрида кремния (размер кристаллитов составляет от 2 до 4 мкм). Это способствует повышению плотности, резкому снижению пористости и увеличению прочности при изгибе до 540 МПа (рис. 61, 62, 63). На рентгенограммах (рис 59, 60) отмечается присутствие кремния в керамике, что говорит о том, что не весь кремний за такое короткое время успевает прореагировать с азотом, или остается в закрытых порах, в которые не может проникнуть азот.

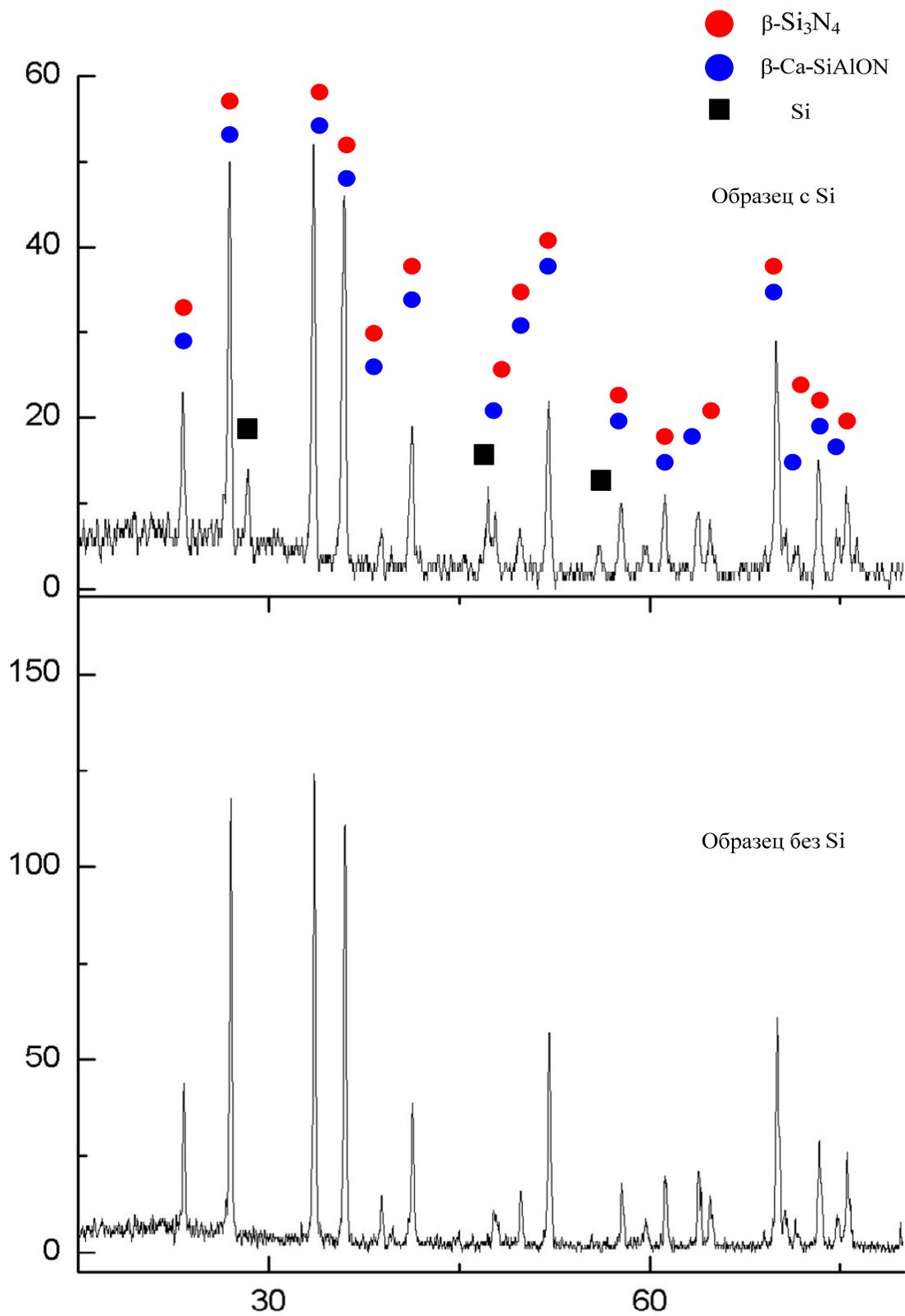


Рис. 59. Рентгенограммы керамики с 10 мас.% добавки состава E_2 , обожженных в СВЧ реакторе.

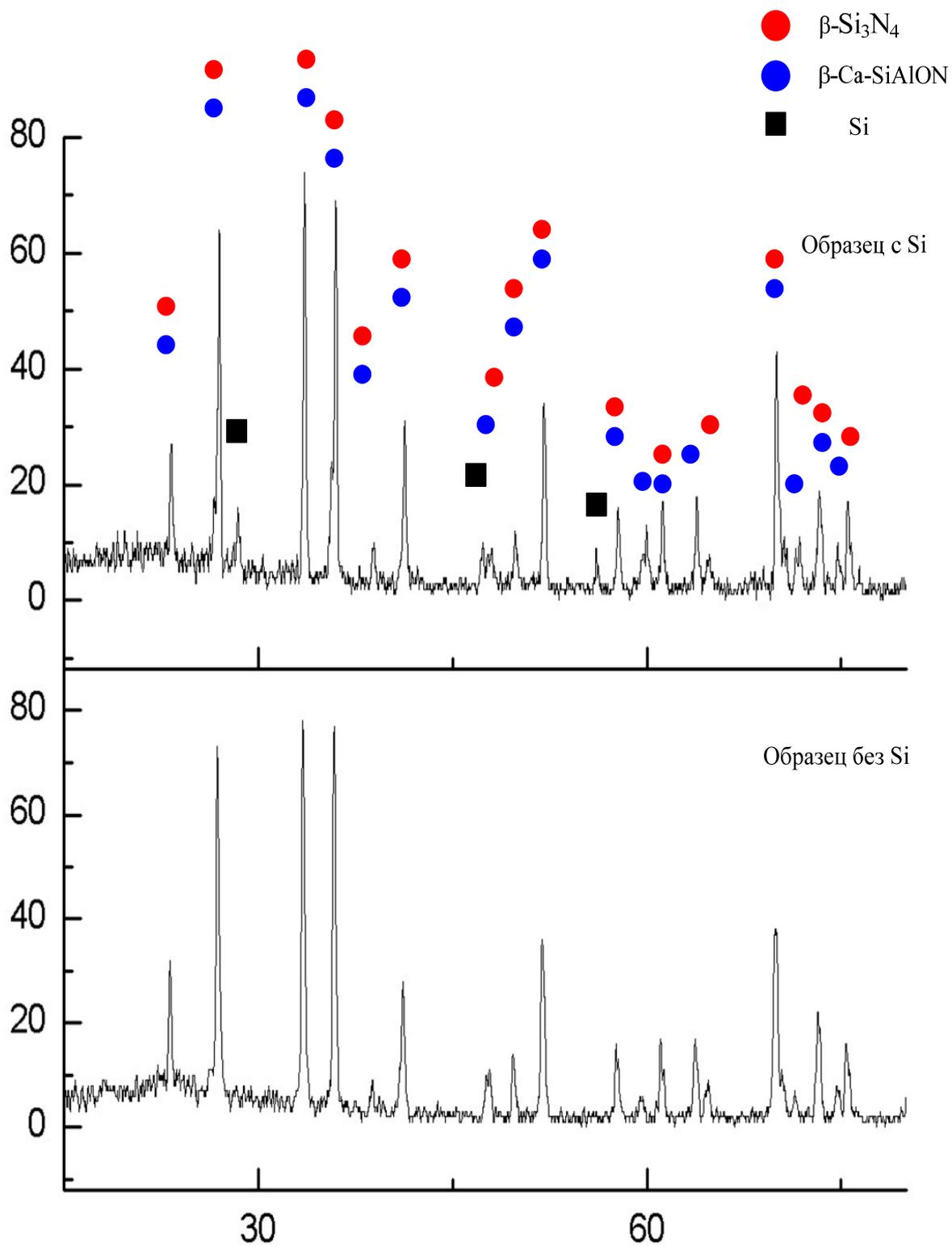


Рис. 60. Рентгенограммы керамики с 15 мас.% добавки состава E_2 , обожженных в CBC реакторе.

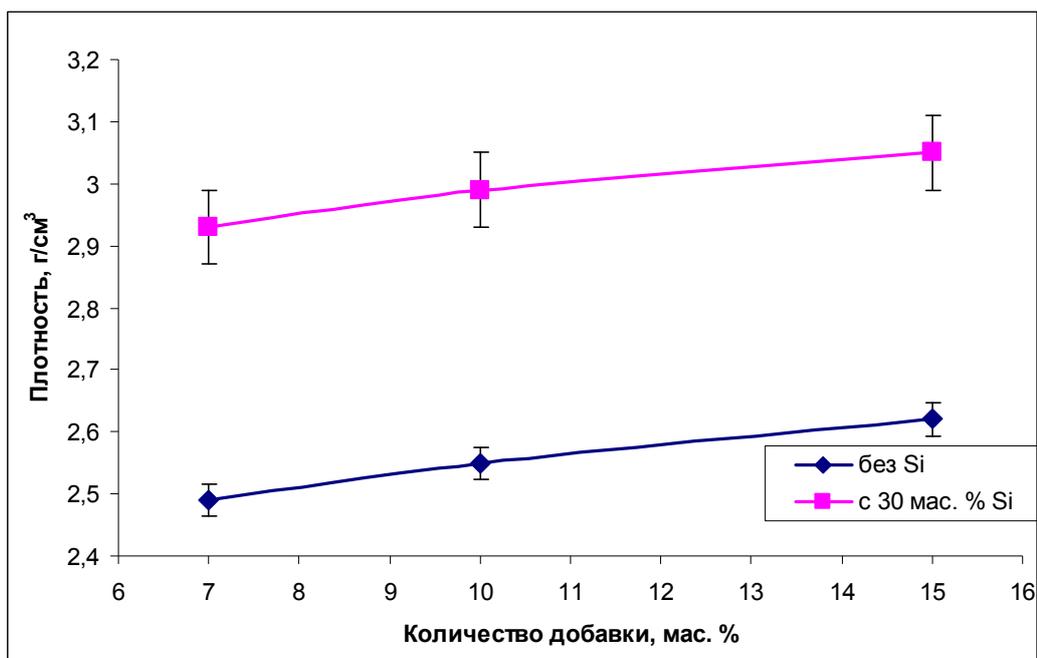


Рис. 61. Зависимость плотности при изгибе керамики от содержания добавки состава E_2 и вводимого Si.

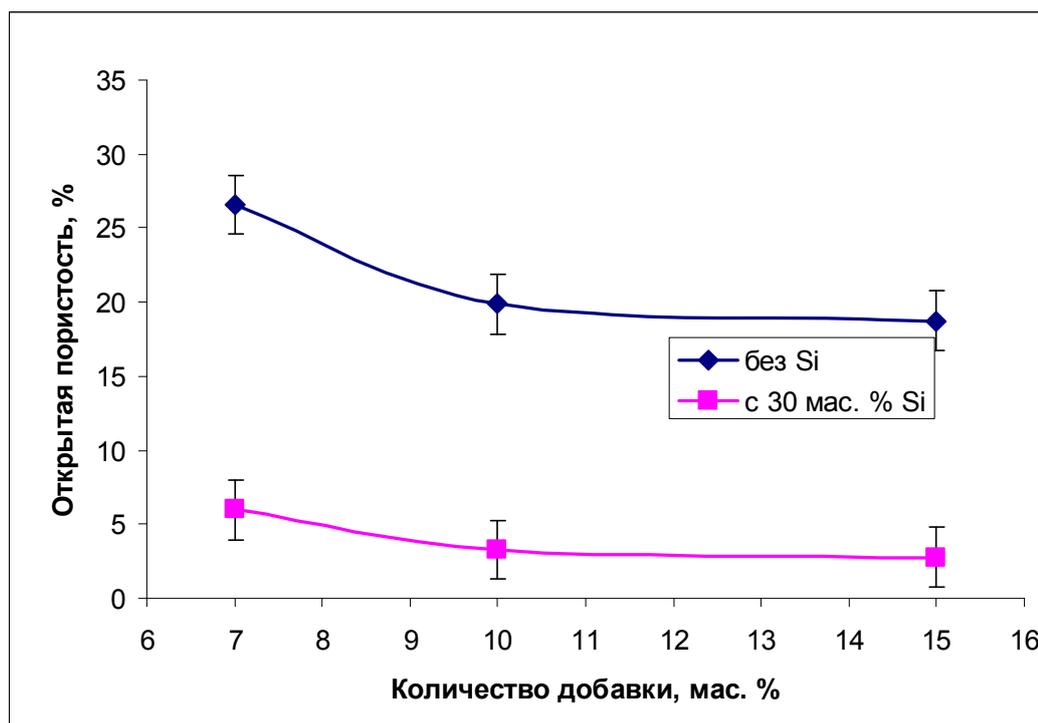


Рис. 62. Зависимость открытой пористости керамики от содержания добавки состава E_2 и вводимого Si.

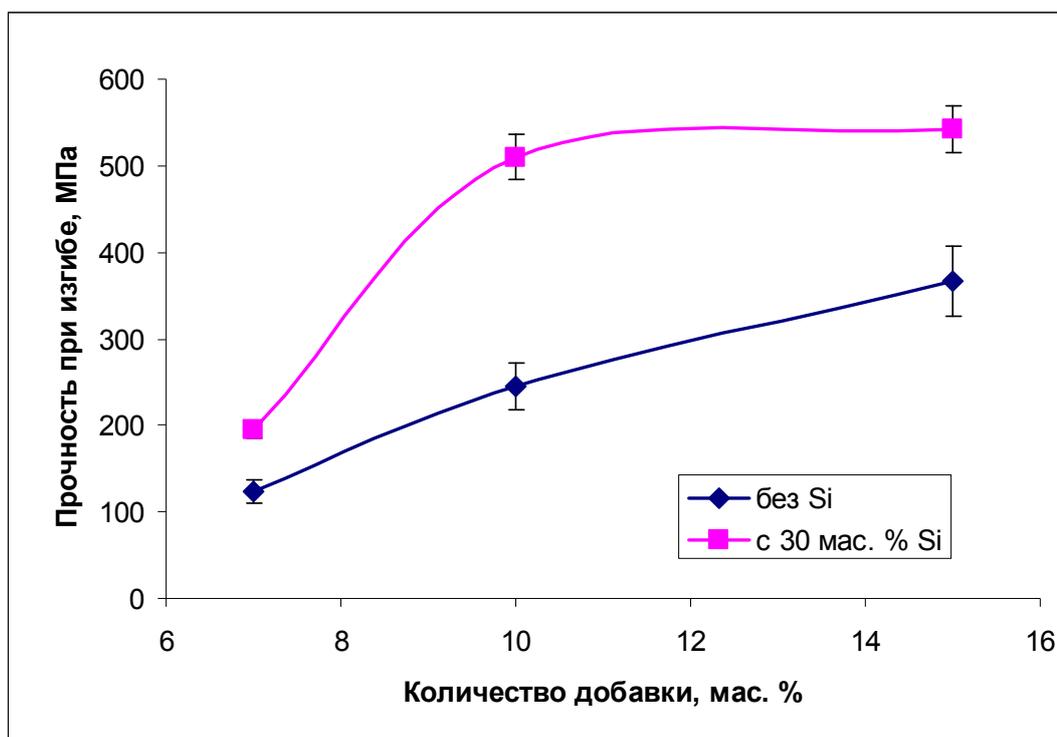


Рис. 63. Зависимость прочности при изгибе керамики от содержания добавки состава E_2 и вводимого Si.

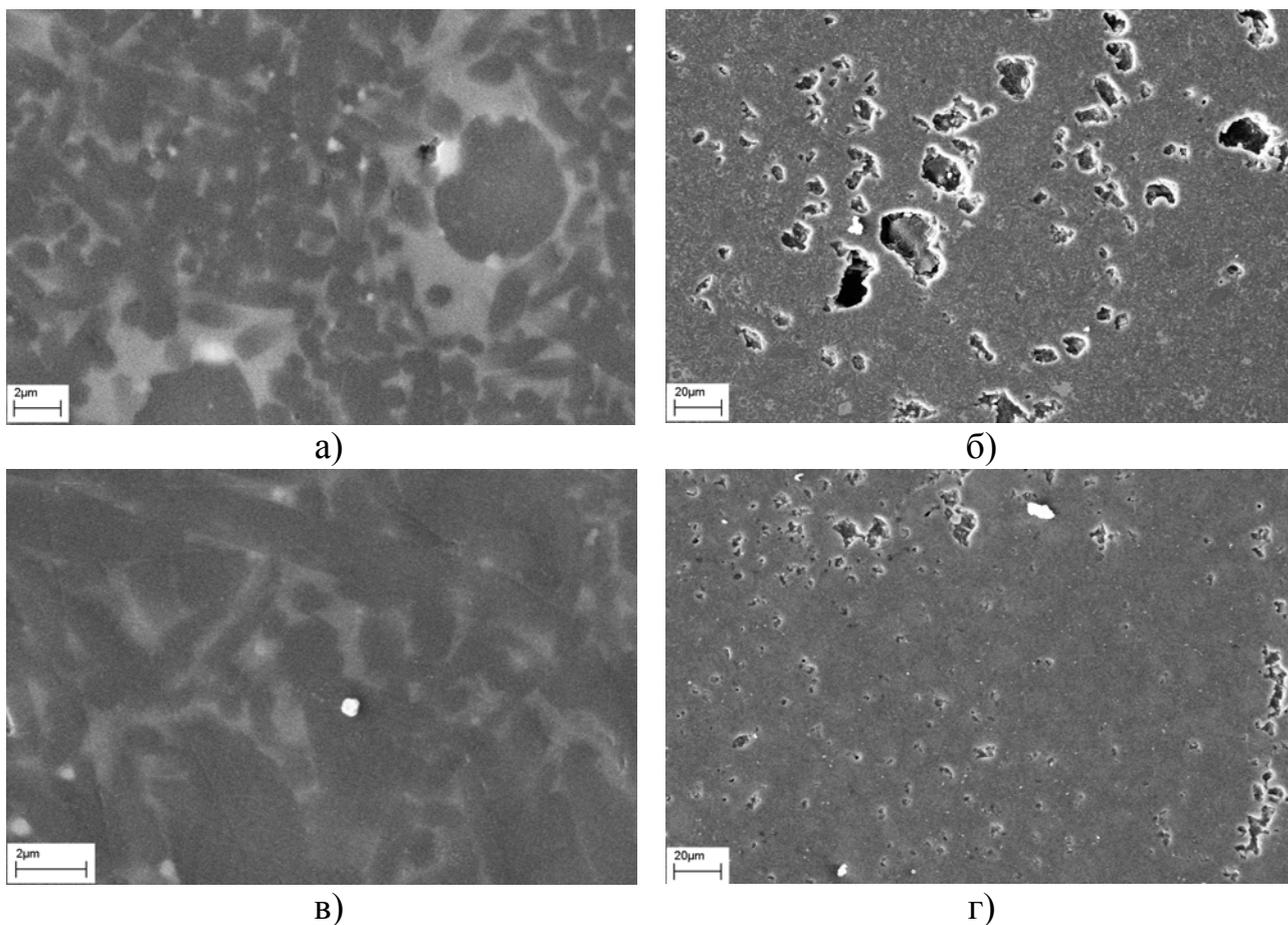


Рис. 64. СЭМ керамики нитрида кремния с добавкой состава E_2 при разном увеличении: а) и б) без добавления Si; в) и г) с 30 мас. % Si.

Таким образом, при использовании метода обжига в СВС-реакторе низкого давления СВС-30 получена керамика на основе нитрида кремния с 15 мас.% алюминатов кальция состава E_2 и добавкой 30 мас.% Si со следующими свойствами: прочность при изгибе при комнатной температуре до 540 МПа и плотность 3,09 г/см³.

4.4. Обжиг в СВС реакторе высокого давления.

Эксперименты проводили в СВС установке «БПД» (бомба постоянного давления) объемом 3,5 литра. СВС установка «БПД» объемом 3,5 литра так же как и СВС-30 предназначена для синтеза неорганических соединений в режиме горения методом СВС, с рабочим давлением до 1500 атм. В качестве реакционной шихты использовали 2 разных состава, с одинаковой температурой горения, составляющей примерно 1900°C. Спекание образцов проводили в засыпке из нитрида кремния с кремнием и нитрида бора с бором и 7 мас.% оксида магния. Соотношение компонентов засыпки $Si:\beta-Si_3N_4 = 45:55$; $B_2:BN:MgO = 40:53:7$. Масса засыпки составляла примерно 0,5 кг. Во внутренний цилиндр реактора засыпали первый равномерный слой шихты и на него аккуратно помещали вертикально образцы (рис. 18). После чего, образцы покрывались вторым слоем засыпки и тд.

Инициирование процесса СВС осуществлялось подачей кратковременного электрического импульса на вольфрамовую спираль, которая касалась поджигательной смеси, состава Ti+C. В результате формировалась волна горения, которая распространялась по не нагретому веществу вертикально. Открытие-закрытие реактора осуществлялось с пульта управления с использованием гидравлического привода. Для уменьшения теплотерь, т.к. реактор имеет небольшие размеры, дополнительно внутри в свободное пространство засыпался песок.

4.5. Микроструктура и свойства керамики на основе СВС порошка нитрида кремния с добавкой $CaO-Al_2O_3$, полученная методом обжига в СВС-реакторе высокого давления.

Использование СВС реактора высокого давления обусловлено тем, что

создаваемое во время горения давление 1500 атм. способствует уплотнению обжигаемых изделий. Поскольку данный реактор имеет небольшие размеры, в отличие от реактора СВС-30, теплообмен с охлаждающей рубашкой происходит слишком быстро. Тепла, вырабатываемого в результате горения, недостаточно для равномерного прогревания заготовок и прохождения всех процессов спекания. Обожженные образцы получались пористыми, с невысокими механическими свойствами (рис 65, 66).

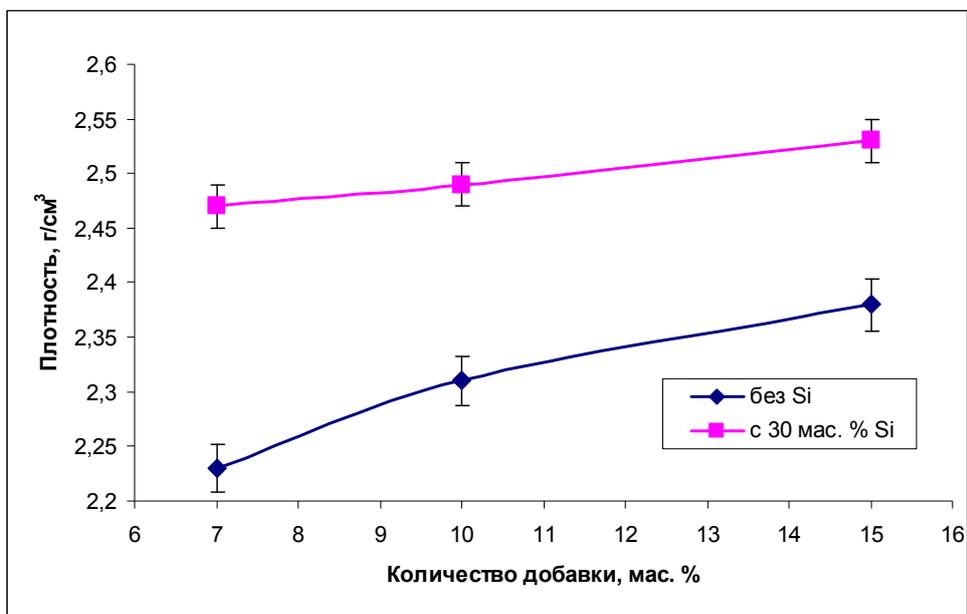


Рис. 65. Зависимость прочности при изгибе керамики от содержания добавки и вводимого Si

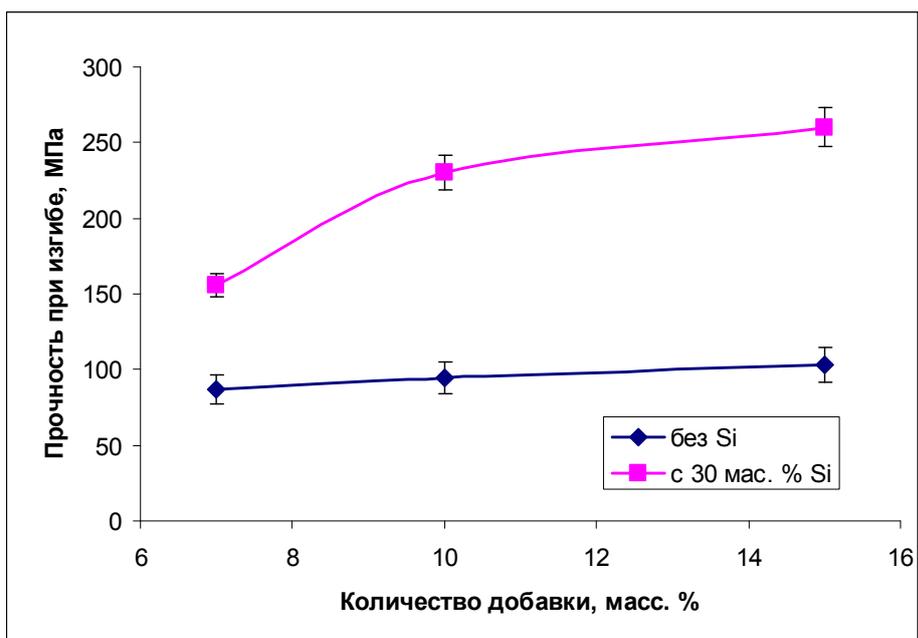


Рис. 66. Зависимость прочности при изгибе керамики от содержания добавки алюминатов кальция и Si.

ВЫВОДЫ

1. Исследовано взаимодействие между α - Si_3N_4 и спекающей добавкой эвтектического состава в системе $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ (E_2 , $T_{\text{пл.}}=1600^\circ\text{C}$) в интервале температур 1500 - 1750°C . Показано, что процесс спекания при температурах выше 1600°C происходит по жидкофазному механизму и сопровождается взаимодействием α - Si_3N_4 с добавкой с образованием β -Ca-сиалона. Увеличение содержания спекающей добавки E_2 от 5 мас.% до 15 мас.% способствует интенсификации $\alpha \rightarrow \beta$ превращения нитрида кремния и образованию β -Ca-сиалона. Установлено, что добавление порошка нитрида алюминия в исходную шихту Si_3N_4 со спекающей добавкой состава E_2 приводит к образованию межзёренных фаз на основе альфа- и бета-Ca-сиалона. Увеличение содержания AlN в исходной шихте способствует более полному превращению оксинитридной добавки в α -Ca-SiAlON, а также влияет на соотношение α - Si_3N_4 и α -Ca-SiAlON в керамике, при этом $\alpha \rightarrow \beta$ переход Si_3N_4 не наблюдается.
2. Определены условия получения методом горячего прессования керамики на основе нитрида кремния с 10 мас.% спекающей добавки алюминатов кальция эвтектического состава E_2 со следующими свойствами: прочность при изгибе при комнатной температуре до 850 МПа, микротвердость по Виккерсу $19,5$ ГПа, плотность $3,14$ г/см³ и стойкостью к окислению до 1300°C . Определены условия получения керамики на основе нитрида кремния с 7 мас.% добавки состава E_2 со следующими свойствами: прочность при изгибе при комнатной температуре до 820 МПа, прочность при изгибе при 1400°C до 400 МПа, микротвердость по Виккерсу $17,2$ ГПа, плотность $3,15$ г/см³ и стойкостью к окислению до 1400°C .
3. Методом горячего прессования в среде азота при температуре обжига 1650°C экспериментально изучены условия синтеза и зависимость свойств керамики на основе Si_3N_4 с 10 мас.% спекающей добавки состава E_2 от содержания (3 , 5 , 7 мас.% AlN), дисперсности и химического состава нитрида алюминия. Установлено, что керамика, полученная из исходной шихты, содержащей 3

мас.% крупнозернистого порошка нитрида алюминия (№1) имеет наилучшие показатели: прочность при изгибе 620 МПа и стойкость к окислению до 1300°C.

4. Определены условия получения керамики на основе нитрида кремния с 15 мас.% спекающей добавки состава E_2 и 30 мас.% Si методом обжига в СВС-реакторе низкого давления СВС-30 со следующими свойствами: прочность при изгибе при комнатной температуре до 540 МПа и плотность 3,09 г/см³. Установлено, что добавление Si в исходную шихту, способствует уменьшению закрытой пористости и увеличению размеров зерна за счет образования вторичного нитрида кремния, что приводит к увеличению плотности и прочности при изгибе полученных керамических образцов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1) Thümmel F. Engineering ceramics // Journal of the European Ceramic Society, 1990. V. 6. I. 3. P. 139-151.
- 2) Romashin A. G., Vikulin V.V. Structural ceramics for engines // Ceramics today - tomorrow's ceramics // Proc of the International Symposium on Modern Ceramics Technologies, Montecatini, Itali, 1990. P. 2725-2730.
- 3) Butler E.G. Engineering ceramics: Applications and testing requirements. // Original Research Article International Journal of High Technology Ceramics, 1988. V. 4. I. 2-4, P. 93-102.
- 4) Шевченко В. Я., Баринов С. М. Техническая керамика // М. Metallurgia, 1986. 277 с.
- 5) Гаршин А. П., Гропянов В. М., Зайцев Г. П., Семенов С. С. Керамика для машиностроения // Научтехлитиздат, 2003. 384 с.
- 6) Огнеупоры и их применение // Metallurgia, 1984. 446 с.
- 7) Андриевский Р. А., Спивак И. И. Нитрид кремния и материалы на его основе // Metallurgia, 1984. 136 с.
- 8) Журавлева Н. В., Лукин Е.С. Керамика на основе нитрида кремния // Огнеупоры, 1993. 1. с. 6-12.
- 9) Андреева М. Г., Бабий О. А., Гогоци Ю. Г., Григорьев О. Н., Иконник Н. К., Трунов Г. В., Ярошенко В. П. Горячее прессование, структура и свойства материалов на основе нитрида кремния // В сб. Материалы на основе нитридов, Киев, ИПМ, 1988. с. 173-181.
- 10) Викулин В. В., Постников А. А., Ромашин А. Г. Проблемы создания материалов и изделий из нитрида и карбида кремния // Вопросы оборонной техники, 1989. выпуск 3.
- 11) Гузман И. Я. Исследование в области реакционного спекания керамики на основе соединений Si в системе Si – C – O – N // Диссертация, МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1978. С. 15-32, 149-152.
- 12) Wang, C. M., Pan, X., Rühle, M., Riley, F. L., Mitomo, M. Silicon nitride crystal

- structure and observations of lattice defects // *J Mater Sci*, 1996. V. 31. P. 5281-5298.
- 13) Zerr A., Miehe G., Serhgiou G., Schwarz M., Kroke E., Riedel R., Fueb H., Kroll P., and Boehler R. Synthesis of Cubic Silicon Nitride // *Nature*, 1999. V. 400. P. 340-342.
- 14) Toraya H. Crystal structure refinement of α - Si_3N_4 using synchrotron radiation powder diffraction data: unbiased refinement strategy // *Journal of Applied Crystallography*, 2000. V. 33. P. 95-102.
- 15) Grün R. The crystal structure of β - Si_3N_4 : structural and stability considerations between α - and β - Si_3N_4 // *Acta Cryst*, 1979. V. B35. P. 800-804.
- 16) Schwarz M., Miehe G., Zerr A., Kroke E., Poe B.T., Fuess H., Riedel R. Spinel- Si_3N_4 : Multi-Anvil Press Synthesis and Structural Refinement // *Adv Mat*, 2000. V. 12. P. 883-887.
- 17) Hiraga K., Tsuno K., Shindo D., Hirabayashi M., Hayashi S., Hirai T. Structure of α - and β - Si_3N_4 observed by 1 MV electron microscopy // *Philosophical Magazine*, 1983. V. 47. I. 4. P. 483-496.
- 18) Wendel J.A., William A. Goddard III. The Hessian biased force field for silicon nitride ceramics: Predictions of thermodynamic and mechanical properties for α - and β - Si_3N_4 // *J Chem Phys*, 1992. V. 97. P. 5048-5062.
- 19) He H., Sekine T., Kobayashi T., Hirosaki H. Shock-Induced Phase Transition of β - Si_3N_4 to c- Si_3N_4 // *Phys Rev B*, 2000. V. 62. I. 17. P. 11412–11417.
- 20) Wild S., Grieveson P., Jack K.H. The Crystal Structures of Alpha and Beta Silicon and Germanium Nitrides // *Special. Ceramics*, 1972. V. 5. P. 385-393.
- 21) Костановский А. В., Евсеев А. В. Экспериментальные исследования параметров плавления нитрида кремния // *ТЕПЛОФИЗИКА ВЫСОКИХ ТЕМПЕРАТУР*, 1994. Т. 32. №. 1. С. 26-31.
- 22) Ching, W.-Y., Xu, Y.-N., Gale, J. D., Ruehle, M. Ab-initio total energy calculation of α - and β -silicon nitride and the derivation of effective pair potentials with application to lattice dynamics // *J Am Ceram*, 1998. V. 81. P. 3189-3196.
- 23) Schneider J., Frey F., Johnson N., Laschke K. Structure refinements of β - Si_3N_4 at temperatures up to 1360°C by X-ray powder investigation // *Z Kristallographie*, 1994.

V. 209. P. 328-333.

24) Kitayama M., Hirao K., Toriyama M., Kanzaki S. Oxygen Content in β - Si_3N_4 Crystal Lattice // J Am Ceram Soc, 1999. V. 82. I. 11. P. 3263-3265.

25) Kitayama M., Hirao K., Toriyama M., Kanzaki S. Thermal Conductivity of β - Si_3N_4 : I, Effects of Various Microstructural Factors // J Am Ceram Soc, 1999. V. 82, I. 11. P. 3105-3112.

26) Suematsu H., Petrovic J. J., Mitchell T. E. Plastic Deformation of Silicon Nitride Single Crystals // Mater Sci Engineering B, 1996. V. 209. P. 97-102.

27) Chakraborty D., Mukerji J. Effect of Crystal Orientation, Structure and Dimension of Vickers Microhardness Anisotropy of β -, α - Si_3N_4 , α - SiO_2 and α - SiC Single Crystals // Mat Res Bull, 1982. V.17, P. 843-849.

28) Sun E. Y., Becher P. F., Hsueh C-H, Waters S. B., Plucknett K. P., Hirao K., Brito M. Microstructural Design of Silicon Nitride with Improved Fracture Toughness, Part II: Effects of Additives // J Am Ceram Soc, 1998. V. 81. I. 11. P. 2831-2840.

29) Dusza J., Eschner T., Rundgren K. Hardness Anisotropy in Bimodal Grained Gas Pressure Sintered Si_3N_4 // J Mat Sci Lett, 1997. V. 16. P. 1664-1667.

30) Becher P. F., Sun E. Y., Plucknett K. P., Alexander K. B., Hsueh C-H, Lin H-T, Waters S. B., Westmoreland C. G. Microstructural design of silicon nitride with improved fracture toughness Part I: Effects of Grain Shape and Size // J Am Ceram Soc, 1998. V. 81. I. 11. P. 2821-2830.

31) Hay J.C., Sun E.Y., Pharr G.M., Becher P.F. Alexander K.B. Elastic anisotropy of beta-silicon nitride whiskers // J Am Ceram Soc, 1998. V. 81. P. 2661-2669.

32) O'Hare PAG, Tomaszewicz I., Beck II C.M., Seifert H.J. Thermodynamics of silicon nitride. I. Standard molar enthalpies of formation ΔH_f° at the temperature 298.15 K of α - Si_3N_4 and β - Si_3N_4 // J CHEM THER, 1999. V. 31. I. 3. P. 303-322.

33) Liang J. L., Topor L., Navrotsky A. J.-J. Liang, L. Topor, A. Navrotsky, A. Mitomo. Silicon nitride: Enthalpy of formation of the α - and β -polymorphs and the effect of C and O impurities // J Mat Res, 1999. V. 14. P. 1959-1968.

- 34) Collins J., Gerby R. New. Refractory Uses for Silicon Nitride Reported // J Metals, 1955. V. 7. P. 612-615.
- 35) Gmelin Handbook of Inorganic and Organometallic Chemistry, 8th edn. Springer, Berlin, Heidelberg, New York; (a) Schroder F. (ed) (1996) Silicon Nitride: Mechanical and Thermal Properties: Diffusion. Silicon Suppl. Vol. B5b1; (b) Schroder F. (ed) (1997) Silicon Nitride: Electronic Structure; Electrical, Magnetic and Optical Properties; Spectra; Analysis. Silicon Suppl Vol B5b2; (c) Schroder F (ed) (1991) Silicon Nitride in Microelectronics and Solar Cells. Silicon Suppl Vol B5c; (d) Schroder F. (ed) (1995) Silicon Nitride: Electrochemical Behavior; Colloidal Chemistry and Chemical Reactions. Silicon Suppl. Vol. B5d1; (e) Schroder F. (ed) (1995) Silicon Nitride: Chemical Reactions (continued). Silicon Suppl. Vol B5d2; (f) Schroder F. (ed) (1994) Non-Electronic Applications of Silicon Nitride. SiNx. SiNx: H. Silicon Suppl, Vol. B5e.
- 36) Watari K. High Thermal Conductivity Non-oxide Ceramics // J Ceramic Soc, 2001, Japan. V. 109. P. 7-16.
- 37) Kunz K. P., Sarin V.K., Davis R.F., Bryan S.R. Self-diffusion of Si-30 and N-15 in alpha-phase silicon nitride // Mat Sci Eng, 1988. V. A 105/106. P. 47-54.
- 38) Clancy W. P. A limited crystallographic and optical characterisation of alpha and beta silicon nitride // Microscope, 1974. V. 22. P. 279-315.
- 39) Тонкая техническая керамика // М. Metallургия, 1986. 278 с.
- 40) Инамура Я. Огнеупоры и их применение // Metallургия, 1984, 446 с.
- 41) Giachello A. Sintering and properties of silicon nitride containing Y_2O_3 and MgO // American Ceramic Society Bulletin, 1980. V. 59. I. 12. P. 1212-1215.
- 42) Hausner H. Sintering and microstructure of non-oxide ceramics // 12th Jnt Conf "Science of Ceramics", Saint-Vincent, Italy, 27-30 June, 1983. V. 12. P. 229-243.
- 43) Мержанов А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез // сб. "Современные проблемы физической химии", "Химия", 1983. С. 6-45.
- 44) Rhodes W., Natansonh S. Powders for advanced structural ceramics // Ceram Bull, 1989. V. 68, I. 10. P. 1804-1812.
- 45) Segal D. L. A review of preparative routes to silicon nitride powders // Br Ceram

- Trans J, 1986. V. 85. I. 6. P. 184-187.
- 46) Schwier G, Nietfeld G, Franz G. Production and Characterization of Silicon Nitride Powders // Mat Sci Forum, 1989. V. 47. P. 1-20.
- 47) Herrmann M, Schulz I, Hintermayer J. Materials From Low Cost Silicon Nitride Powders // 4th Int Conf of the European Ceramic Society, Riccione, Italy, 1995. V. 2. P. 211.
- 48) Hirata T., Akiyama K., Morimoto T. Synthesis of β -Si₃N₄ particles from α -Si₃N₄ particles // J Eur Ceram Soc, 2000. V. 20. P. 1191-1195.
- 49) Ekelund M., Forslund B. Carbothermal Preparation of Silicon Nitride: Influence of Starting Material and Synthesis Parameters // J Am Ceram Soc, 1992. V. 75. P. 532-539.
- 50) Мукасян А. С., Степанов Б. В., Гальченко Ю. А., Боровинская И. П. О механизме структурообразования нитрида кремния при горении кремния в азоте // Физика горения и взрыва. 1990. № 1. С. 45-52.
- 51) Мержанов А. Г. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: Двадцать лет поисков и находок. Черноголовка: ИСМАН, 1989. 91 с.
- 52) Концепция развития самораспространяющегося высокотемпературного синтеза как области научно-технического прогресса // Черноголовка, Территория, 2003. 368 с.
- 53) Cano I. G., Borovinskaya I. P., Rodrigues M. A., Grachev V. V. Effect of Dilution and Porosity on Self-Propagating High-Temperature Synthesis of Silicon Nitride // J Amer Ceram, 2002. V. 85. I. 9. P. 2209-2211.
- 54) Merzhanov A. History and Recent Developments in SHS // Ceram Int, 1995. V. 21. P. 371-379.
- 55) Грабис Я. П. Плазмохимический синтез тонкодисперсных композиционных порошков на основе нитридов // В сб. "Материалы на основе нитридов", ИПМ, 1988. С. 46-53.
- 56) Grabis J., Zalite I., Reichel U. Advantages and characteristics of nano-powders produced using plasma technology // cfi/Ber DKG, 2000. V. 77. I. 7. P. 8-10.
- 57) Herrmann M., Schulz I., Hermel W., Schubert C., Wendt A. Some new aspects of

- microstructural design of Beta-Si₃N₄ ceramics // Zeitschrift für Metallkunde 2001. V. 92. I. 7. P. 788-795.
- 58) Arakawa T. State of the art of silicon nitride powders obtained by thermal decomposition of Si(NH)₂ and the injection molding thereof // Silicon Nitride I. Elsevier, New York, 1987. P. 81.
- 59) Brink R., Lange H. Investigations on the Synthesis of fine-grained, high-purity β-Si₃N₄ Powder by Crystallization of amorphous Precursors // Key Engineering Materials, 1989. V. 89-91. P. 73-74.
- 60) Стрелов К. К. Структура и свойства огнеупоров // Metallurgiya, 1982. С. 10-77.
- 61) Способ получения теплопроводной керамики на основе нитрида алюминия : пат. 2433108 Рос. Федерации. №2010130176/0 : заявл. : 21.07.2010 : опуб. 10.11.2011. Бюл. №31. 10 с.
- 62) Способ получения изделий на основе нитрида кремния : пат. №1074402 СССР : заявл. : 05.12.1978 : опуб. 15.02.1984. МПК С 04 В 35/58. Бюл. №6. 7 с.
- 63) German R. M. Liquid Phase Sintering // Plenum Press, New York, 1985. V. 5. P. 101-105.
- 64) Rahaman M. N. Ceramic Processing and sintering // Marcell Dekker, New York, 1995. P. 524.
- 65) Drew P., Lewis M. H. The microstructures of silicon nitride/alumina ceramics // J Mater Sci, 1974. V. 9. P. 1833-1838.
- 66) Kijima K., Shirasaki S. Nitrogen Self-Diffusion in Silicon Nitride // J Chem Phys, 1976. V. 65. P. 2668-2671.
- 67) Petzow G., Herrmann M. Silicon Nitride Ceramics // Structure and Bonding, 2002. V. 102. P. 47-167.
- 68) Jack K. H. In Nitrogen Ceramics // ed. F. L. Riley, Martinus-Nijhoff, 1983, P. 109.
- 69) Häußermann C., Nager A., Mowlai U., Rogowski D., Theil D. Высокотплотная керамика на основе нитрида кремния // Hochdichte Silizium nitrid keramik, № 19741332.3, Germany. Заявл. 19.9.97. Опубл. 25.3.99.

- 70) Drew P., Lewis M. H. The Microstructures of Silicon Nitride Ceramics During Hot Pressing Transformations // *J Mater Sci*, 1974. V. 9. P. 261-269.
- 71) Krämer M., Hoffmann M. J., Petzow G. Grain growth kinetics of Si_3N_4 during α/β -transformation // *Acta Metall Mater*, 1993. V. 41. P. 2939-2947.
- 72) Okamoto Y., Hirosaki N., Akimune Y., Mitomo M. Influence of α to β Phase Transformation on Grain Growth Rate of Silicon Nitride // *J Ceram Soc Jpn*, 1997. V. 105. I. 6. P. 476-78.
- 73) Brebec G., Seguin R., Sella C., Bevenot J., Martin J. C. Diffusion of Silicon in Amorphous Silica // *Acta Metall*, 1980. V. 28. P. 327-333.
- 74) Shaw N. J. Advanced ceramics // *Powder Metallurgy International*, 1989. V. 21. I. 3. P. 16-20.
- 75) Lee D. D., Kang S. L., Yoon D. N. Mechanism of Grain Growth and α - β' Transformation During Liquid-Phase Sintering of β' -SiAlON // *J Am Ceram Soc*, 1988. V. 71. I. 9. P. 803-806.
- 76) Einarsrud M. A., Mitomo M. Mechanism of Grain Growth of β -SiAlON // *J Am Ceram Soc*, 1993. V. 76. I. 6. P. 1624-1626.
- 77) Ziegler G., Heinrich J., Wötting G. Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride // *J Mater Sci*, 1987. V. 22. P. 3041-3086.
- 78) Shaw T. M., Krivanek O. L., Thomas G. Glass-Free Grain Boundaries in BeSiN Ceramics // *J Am Ceram Soc*, 1979. V. 62. P. 305-306.
- 79) Huseby I. C., Petzow G. Influence of Various Densifying Additives on Hot-Pressed Si_3N_4 // *Powder Metall Int*, 1974. V. 6. P. 17-19.
- 80) Riley F. Silicon Nitride and Related Materials // *J Am Ceram Soc*, 2000. V. 83. P. 45-65.
- 81) Jack K.H., Wilson W.I. Ceramics Based on the Si-Al-O-N and Related Systems // *Nature Physic Science*, 1972. V. 238. P. 28-29.
- 82) Jack K.H. Review: SiAlONs and Related Nitrogen Ceramics // *Journal of Materials Science*, 1976. V. 11. P. 1135-1158.
- 83) Popper P. Problems in sintering silicon nitride // *J B: Proc Int Sympos Fac*

- Densif and oxide and non – oxid ceram, Hakon, Oct. 3-5, 1978. Tokyo. P. 20-27.
- 84) Lange F. F. Fabrication and properties of dense polyphase silicon nitride // Amer Ceram Soc Bull, 1983. V. 62. I. 12, P. 1369-1374.
- 85) Yong Huang, Longjie Zhou, Qiang Tang, Zhipeng Xie, Jinglong Yang. Water-Based Gelcasting of Surface-Coated Silicon Nitride Powder // Journal of the American Ceramic Society, 2001. V. 84. I. 4. P. 701-707.
- 86) Abe. O. Sintering of silicon nitride with alkaline-earth nitrides // Ceram Int, 1990. V. 16. P. 53-56.
- 87) Fabrichnaya O., Seifert H. J., Weiland R., Ludwig T., Aldinger F., Navrotsky A. Phase Equilibria and Thermodynamics in the Y_2O_3 - Al_2O_3 - SiO_2 System // Z Metallkd, 2001. V. 92. P. 1083-1097.
- 88) Iwasa M., Kondoh I., Watanabe T. Effect of hot-pressing time on physical and tribological properties of silicon nitride with MgO additive // International Journal of High Technology Ceramics, 1987. V. 3. I. 3. P. 257.
- 89) Shen Z., Nygren M. On the extension of the α -sialon phase area in yttrium and rare-earth doped systems // Journal of the European Ceramic Society, 1997. V. 17. I. 13, P. 1639-1645.
- 90) Ewais, E. M., Attia, M. A., Abousree-Hegazy, A. , Bordia, R. K. Investigation of the effect of ZrO_2 and ZrO_2/Al_2O_3 additions on the hot-pressing and properties of equimolecular mixtures of α - and β - Si_3N_4 // Ceramics International, 2010. V. 36. I. 4. P. 1327-1338.
- 91) Huang Zhen-Kun, Rosenflanz Anatoly, Chen I-Wei. Pressureless Sintering of Si_3N_4 Ceramic Using AlN and Rare-Earth Oxides // Journal of the American Ceramic Society, 2005. V. 80. I. 5. P. 1256-1262.
- 92) Talmy I. G., Zaykoski J. A., Opeka M. M.. High-Temperature Chemistry and Oxidation of ZrB_2 Ceramics Containing SiC, Si_3N_4 , Ta_5Si_3 , and $TaSi_2$ // Journal of the American Ceramic Society, 2008. V. 91. I. 7. P. 2250-2257.
- 93) Kim J.-S., Schubert H., Petzow G. Sintering of Si_3N_4 with Y_2O_3 and Al_2O_3 added by coprecipitation // Journal of the European Ceramic Society, 1989. V. 5. I. 5. P. 311-319.

- 94) Lin Y., Ning X.-S., Zhou H., Xu W. Study on the thermal conductivity of Si_3N_4 sintered with Y_2O_3 -MgO additive system // Key Engineering Materials, 2002. V. 224-226. P. 813-818.
- 95) Yang H., Yang G., Tang Y., Yuan R. The characteristics of the pressureless sintered Si_3N_4 -MgO-CeO₂ Ceramics // Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition, 1996. V. 11. I. 4. P. 1-6.
- 96) Su S., Bao Y., Wang L., Li J. Effect of Y_2O_3 , CeO₂ on sintering properties of Si_3N_4 ceramics // Journal of Rare Earths, 2003. V. 21. I. 3. P. 357-359.
- 97) Babini G. N., Bellosi A., Vincenzini P. Densification and α - β transformation mechanisms during hot pressing of Si_3N_4 - Y_2O_3 -SiO₂ composition // Materials Chemistry and Physics, 1984. V. 11. I. 4. P. 365-400.
- 98) Sanders W. A., Herbell T. P. Characteristics of Si_3N_4 - SiO₂-Ce₂O₃ Compositions Sintered in High-pressure Nitrogen // Journal of the American Ceramic Society, 1983. V. 66. I. 12. P. 835-841.
- 99) Yan F., Chen F., Shen Q., Zhang L. Spark plasma sintering of α - Si_3N_4 ceramics with MgO-Al₂O₃ as sintering additives // Key Engineering Materials, 2007. V. 351. P. 176-179.
- 100) Liu X.-J., Huang Z.-Y., Ge Q.-M., Sun X.-W., Huang L.-P. Microstructure and mechanical properties of silicon nitride ceramics prepared by pressureless sintering with MgO-Al₂O₃-SiO₂ as sintering additive // Journal of the European Ceramic Society, 2005. V. 25. I. 14. P. 3353-3359.
- 101) Chockalingam S., Earl David A., Amarakoon V. R. Phase Transformation and Densification Behavior of Microwave-Sintered Si_3N_4 - Y_2O_3 -MgO-ZrO₂ System // International Journal of Applied Ceramic Technology, 2009. V. 6, I. 1, P. 102-110.
- 102) Izhevskii V. A. Phase formation in ceramics Si_3N_4 -Al₂O₃-SiO₂- Y_2O_3 in additional heat treatment // Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 1996. V. 35. I. 9-10. P. 552-560.
- 103) Cao G. Z., Huang Z. K., Fu X. R., Yan D. S. Phase equilibrium studies in $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ -containing systems: I. phase relations in the $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ -Al₂O₃- Y_2O_3 system // High Technol Ceram, 1985. V. 1. I. 2. P. 119-127.

- 104) Wills R. R., Holmouist S., Wimmer J. M., Gunnihgham J. A. Phase relationship in the system $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Y}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ // J Mater Sci, 1976. V. 11, I. 7, P. 1305-1309.
- 105) Кинетика уплотнения и фазовый переход нитрида кремния // Hampshire S., Jack K.H., ВЦП- №83-18817. 20 с. British Ceramic Soc, 1981. V. 31. P. 37-49.
- 106) Arias A. Effect of CeO_2 , MgO and Y_2O_3 additivis on the sinterability of a milled Si_3N_4 with 14.57 wt.% SiO_2 // J Mater Sci, 1981. V. 16. I. 3. P. 787-799.
- 107) Казаков В. А. Исследование условий получения изделий из Si_3N_4 и его свойства // Порошковая металлургия, 1972. Т. 4. С. 53-56.
- 108) Самсонов Г. В., Казаков В. К., Назарчук А. А. и др. Исследование условий спекания высокотемпературных материалов на основе нитрида кремния // Порошковая металлургия, 1971. № 4. С. 21-26.
- 109) Evans J. R., Moulson A. J. On the use powder beds in the nitridation and subsequent densification of RBSN // J Mater Sci Lett , 1983. V. 2. I. 5. P. 236-238.
- 110) Method of densifying on article formed of reaction bonded silicon nitride // Mengels J.A. Pat. №356136. USA. Заявл. 29.08.1980., опублик. 26.10.82., МКИ С 04 В 35/58.
- 111) Maogeles J. A., Tennenhouse G. J. Densification of Reaction Bonded Silicon Nitride // Amer Ceram Soc Bull, 1980. V. 59. I. 12. P. 1216-1218.
- 112) Knoch H., Ziegler G. Influence of MgO Content and Temperature on Transfomiation Kinetics, Grain Structure and Mechanical Properties of Hot-Pressed Silicon Nitride // Science of Ceramics, 1977. V. 9. P. 494-501.
- 113) Katsutoshi K. Development of nitrogen ceramics // Amer Ceram Soc BuLL, 1984. V. 63. I. 9. P. 1158-1158.
- 114) Tsukuma K., Shmada M., Koisumi M. Thermal Conductivity and Microhardness of Si_3N_4 without additives // Amer Ceram Soc Bull, 1981. V. 60. I. 9. P. 910-912.
- 115) Баринов С. М., Шевченко В. Я. Прочность технической керамики // Наука, 1996. 158 с.
- 116) Brook R. J. Fabrication principles for the production of ceramics with superior mechanical properties // Proceeding Brit Ceramic Society, 1982. V. 32.

P. 7-24.

117) Knudsen F. P. Dependence of mechanical strength of brittle polycrystalline specimens on porosity and grain size // J Amer Soc, 1959. V. 42. I. 8. P. 376-387.

118) Камзя К. Si_3N_4 и SiC высокой плотности (перевод с японского) // Сэрамиккусу, 1975, т. 10. № 3. С. 145-150.

119) Bondanini A., Monteverde F., Bellos A. Influence of powder characteristics and powder processing routes on microstructure and properties of hot pressed silicon nitride materials // Journal of Materials Science, 2001. V. 36. I. 20. P. 4851-4862.

120) Shan S.-Y., Jia Q.-M., Jiang L.-H., Wang Y.-M., Yang J.-F. Microstructure control and mechanical properties of porous silicon nitride ceramics // Ceramics International, 2009. V. 35. I. 8. P. 3371-3374.

121) Wotting G., Ziegler G. Characterization of microstructural variables of sintered, hot-pressed and hot-isostatically pressed Si_3N_4 and their correlation with mechanical properties // 12th Jnt Conf Science of Ceramics, Saint-Vineent, Italy, 27-30, June, 1983. V. 12. P. 361-370.

122) Lang F. F. Importance of phase equilibria on process control of Si_3N_4 fabrication // Proceedings of the Army Materials Technology Conference, July, 1983. V. 10-13. P. 275-291.

123) Emoto H., Hirotsuru H. Microstructure Control of Silicon Nitride Ceramics Fabricated from α -Powder Containing Fine β -Nuclei // Key Engineering Materials, 1999. V. 161-163. P. 209-212.

124) Xin X., Liping H., Xuejian L., Xiren F. Effects of α/β ratio in starting powder on microstructure and mechanical properties of silicon nitride ceramics // Ceramics International, 2002. V. 28. I. 3. P. 279-281.

125) Wills R. R. Sintered Si_3N_4 , Based Ceramics // Processing and Engineering Properties, 1980. V. 1. I. 7-8. P. 398-404.

126) Разработка керамического материала на основе нитрида кремния для рабочих лопаток изделий типа 39 с использованием технологии компрессионного и газостатического спекания. // Отчет ГНЦ РФ ОНПП

«Технология» 12-12486100, Обнинск, 1988.

127) Pierce L. A., Mieskowski D. M., Sanders W. A.. Effect of grain-boundary crystallization on the high-temperature strength of silicon nitride // Journal of Materials Science, 1986. V. 21. I. 4. P. 1345-1348.

128) Komeya K., Komatsu M., Kameda T., Goto Y., Tsuge A. High-strength silicon nitride ceramics obtained by grain-boundary crystallization // Journal of Materials Science Volume, 1991. V. 26. I. 20. P. 5513-5516.

129) Wotting G., Ziegler G. Characterization of Microstructural Variables of Sintered, Hot-Pressed and Hot Isostatically Pressed Silicon Nitride and Their Correlation with Mechanical Properties // Sci Ceram, 1983. V. 12. P. 361-370.

130) Sharma V., Nemat-Nasser S., Vecchio K. S. Effect of Grain-Boundary Phase on Dynamic Compression Fatigue in Hot-Pressed Silicon Nitride // J Am Ceram Soc, 1998. V. 81. I. 1. P. 129-39.

131) Liu X.-J., Huang Z.-Y., Ge Q.-M., Sun X.-W., Huang L.-P. Microstructure and mechanical properties of silicon nitride ceramics prepared by pressureless sintering with MgO-Al₂O₃-SiO₂ as sintering additive // J Eur Ceram Soc, 2005. V. 25. P. 3353-3359.

132) Ling G., Yang H. Pressureless sintering of silicon nitride with Magnesia and Yttria // Mater Chem Phys, 2005. V.90, P. 31-34.

133) Zheng Y. S., Knowles K. M., Vieira J. M., Lopes A. B., Oliveira F. J. Microstructure, Toughness and Flexural Strength of Self-Reinforced Silicon Nitride Ceramics Doped with Yttrium Oxide and Ytterbium Oxide // Journal of Microscopy, 2001. V. 201. I. 2. P. 238-249.

134) Balázs Cs., Wéber F., Kövér Zs., Shen Z., Kónya Z., Kasztovszky Zs., Vértesy Z., Biró L. P., Kiricsi I., Arató P. Application of carbon nanotubes to silicon nitride matrix reinforcements // Curr Appl Phys, 2006. V. 6. I. 2. P. 124-130.

135) Kim H. D., Han B. D., Park D. S., Lee B. T., Becher P. F. A Novel Two Step Sintering Process to Obtain a Bimodal Microstructure in Silicon Nitride // J Am Ceram Soc, 2002. V. 85. I. 1. P. 245-252.

136) Hojo J. Microstructure Change in Silicon Nitride Nanoceramics with the

- Different Second Phases // J Ceram Soc Jpn Supp, 2004. PacRim5 Special. I. 112. P. 1002-1008.
- 137) Tiegs T. N., Kiggans J. O., Montgomery F.C., Lin H.-T., Barker D. L., Snodgrass J. D. Effect of composition on the processing and properties of sintered reaction-bonded silicon nitride // CONF-960106-5, 1996.
- 138) Tiegs T. N., Kiggans J. O., Montgomery F. C., Lin H.-T., Wilkins C. A., Comparison of Properties of Sintered and Sintered Reaction-Bonded Silicon Nitride Fabricated by Microwave and Conventional Heating // MRS Symp Proc, I. 347: Microwave Processing of Materials IV, Materials Research Society, Pittsburgh, Pennsylvania, 1994. P. 501-506
- 139) Kiggans J. O., Tiegs T. N. Micro wave Processing of Si_3N_4 // Proceedings Spring Meeting Mater Res Soc, San Francisco, CA, 1992.
- 140) Tiegs T. N., Kiggans J.O., Lin H.-T., Wilkens C. A. Comparison of the properties of sintered and sintered reaction-bonded silicon nitride fabricated by microwave and conventional heating // Materials Research Society Proceedings, San Francisco, CA, 1994.
- 141) Vuckovic A., Boskovic S., Zivkovic Lj. Synthesis of “in situ” reinforced silicon nitride composites // J Serb Chem Soc, 2004. V. 69. I. 1. P. 59-67.
- 142) Bandyopadhyay G., Neil J. T., Viechnicki D. J. 37th Sagamore Army Materials Research Conference // Publ Dept of Army, 1991. P. 232-245.
- 143) Tiegs T. N., Nunn S. D., Breavers T. M., Menchhofer P. A., Barker D. L., Coffey D. W. // Ceram Eng Sci Proc 16, 1995. P. 467-473.
- 144) Ribeiro S., Strecker K. Si_3N_4 ceramics sintered with $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ and $\text{R}_2\text{O}_3(\text{ss})/\text{SiO}_2$: a comparative study of the processing and properties // Mater Res, 2004. V. 7. P. 377-383.
- 145) Shimizu T., Takama K., Enokishima H., Mikame K., Tsuji S. Silicon Nitride Turbocharger Rotor for High Performance Automotive Engines // SAE Technical Papers 900656, 1990.
- 146) Tsuji I., Aoki S., Miyazaki S., Hara Y., Furuse Y., Hamada S. Cascade testing of ceramic vanes for industrial gas turbines // ASME Paper 91-GT-311, 1991.

- 147) Kobayashi Y., Matsuo E., Kato K. Hot-Gas Spin Testing of Ceramic Radial Turbine Rotor at TIT around 1250°C // SAE Technical Paper 880727, 1988.
- 148) Kobayashi Y., Matsuo E., Inagaki T., Ozawa T. Hot-Gas Spin Testing of Ceramic Radial Turbine Rotor at TIT 1400°C // SAE Technical Paper 910401, 1991.
- 149) Ito M., Ishida N., Kato N. Development of Brazing Technology for Ceramic Turbocharger Rotors // SAE Technical Paper 880704, 1988.
- 150) Rundgren K. Ceramic Development Programme Research 1993-1996 // Svenska Keraminstitutet, Swedish Ceramic Institute, 1996. P. 12.
- 151) Katano Y., Ando M. Application of Ceramics to Turbocharger Rotors for Passenger Cars // ASME paper 91-GT-264, 1991.
- 152) Lin H. T., Ferber M. K., Mechanical reliability evaluation of silicon nitride ceramic components after exposure in industrial gas turbine // J Eur Ceram Soc, 2002. V.22, P. 2789-2797.
- 153) Wills R. R. Sintered Si₃N₄-Based Ceramics: Processing and Engineering Properties // Ceramic and Engineering Science Proceedings, 2008. V. 1. I. 7-8. P. 398-404.
- 154) Shimizu T., Takama K., Enokishima H., Mikame K. Silicon Nitride Turbocharger Rotor for High Performance Automotive Engines // SAE Technical Paper 900656, 1990.
- 155) Majdic A. Present trends in the field of high temperature ceramics // La Ceramica, 1981. V. 31. I. 5. P. 24-30.
- 156) Jack K. H. Nitrogen Ceramics for Engine Applications // Nitrides and Oxynitrides, Mat Sci Forum, 2000. P. 325-326.
- 157) Katz N. R. AT THE CUTTING EDGE // Ceramic Industry, 2000. V. 150. I. 4. P. 19-23.
- 158) Savitz M. Commercialization of Advanced Structural Ceramics, Part I: Patience is a Necessity // Am Bull Ceram Soc. V. 78. I. 1. P. 53-56.
- 159) Kamo R., Mavinahally N.S., Kamo L., Bryzik W., Reid M. Experimental Heat Release of Insulated Turbocharged Diesel Engine // Ceramic Materials and Components for Engines, 1997. Jap Fine Ceramic Assoc. Tokyo. P. 146-150.

- 160) Kawamura H. Practical use of Ceramic Components and Ceramic Engines // Ceramic Materials and Components for Engines, 2001. Wiley-VCH. Weinheim. P. 27-30.
- 161) Jack K. H. SIALON CERAMICS: Retrospect and Prospect // Silicon Nitride Ceramics - Scientific and Technological Advances, Mat Res Soc Symp Proc, 1993. Materials Research Soc. Pittsburgh. P. 15-21.
- 162) Mandler W. F. Commercial Applications for Advanced Ceramics in Diesel Engines // 25th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures, A (Ceram Eng Sci Proc 22). Am Ceram Soc, Westerville, OH, 2001. P. 3-6.
- 163) Mandler W. F. Ceramic Successes in Diesel Engines // Ceramic Materials and Components for Engines. Jap Fine Ceramic Assoc, Tokyo, 1997. P. 137-141.
- 164) Speicher R., Schneider G. A., Drefiler W., Lindemann G., Boder H., Knoblauch V. Reliability of Ceramic Valve Plates for Common Rail Injection Pumps // Ceramic Processing, Reliability, Tribology and Wear, 1999. EUROMAT99. V. 12. Wiley-VCH. Weinheim. P. 333-403.
- 165) Miao H., Qi, L., Cui G. Silicon Nitride Ceramic Cutting-Tools and their Applications // Advanced Ceramic Tools for Machining Application - II Key Engineering Materials 114, 1995. Trans Tech Publications Ltd. Switzerland. P. 135-142.
- 166) Brandt G. Ceramic Cutting Tools // Ceramic Materials and Components for Engines, 2001. Wiley-VCH. Weinheim. P. 21-24.
- 167) Popp M., Sternagel R., Pfeifer W., Blug B., Meier S., Wotting G., Frasseck L. Hybrid and Ceramic Rolling Bearings with Modified Surface and Low friction Rolling Contact // Ceramics - Processing, Reliability, Tribology and Wear, 2000. Euromat 99. V. 12. P. 449-455.
- 168) Van Landeghem H. P., Gouné M., Redjaïmia A. Investigation of a Ferrite/Silicon Nitride Composite Concept Aimed at Automotive Applications steel research international, 2012. V. 83. I. 6. P. 590-593.
- 169) Cundill R. T. Impact Resistance of Silicon Nitride Balls // Ceramic Materials

- and Components for Engines, 1997. Jap Fine Ceramic Assoc. Tokyo. P. 556-561.
- 170) Schneider J., Richter G. New Developments in Ceramic Cutting Tools and their Applications // 2nd International German and French Conference High Speed Machining, 1999.. P. 249-253.
- 171) Zheng G., Zhao J., Gao Z., Cao Q. Cutting performance and wear mechanisms of Sialon-Si₃N₄ graded nano-composite ceramic cutting tools // The International Journal of Advanced Manufacturing Technology, 2012. V. 58, I. 1-4. P. 19-28.
- 172) Woetting G., Frassek L., Leimer G., Schonfelder L. Application-Oriented Development of High-Performance Si₃N₄ // Materials and Components, 1993. cfi/Ber. DKG 70. P. 287-294.
- 173) Wotting G., Hennicke J., Feuer H., Thiemann K.H., Vollmer D., Fechter E., Sticher F., Geyer A. Reliability and Reproducibility of Silicon Nitride Valves: Experiences of a Field Test // Ceramic Materials and Components for Engines, 2001. Wiley VCH. Weinheim. P. 181-185.
- 174) Savitz M. Commercialization of advanced structural ceramics II, patience is a necessity // Am. Ceram. Soc. Bull, 1999. V. 78. I. 3. P. 52-56.
- 175) Meiser M. Current Status of Structural Ceramics // 25th Annual Conference on Composites, Advanced Ceramics, Materials, and Structures, Am Ceram Soc, Cocoa Beach, Fl, 2001.
- 176) Gugel E., Wotting G. Materials selection for ceramic components in automobiles. Industrial Ceramics, 1999. V. 19. P. 196-199.
- 177) Riley F. L. Silicon nitride and related materials // J Am Ceram Soc, 2000. V. 83. P. 245-265.
- 178) Matsuura T., Kawai C., Yamakawa A. Evaluation of the Microfilter Performance of Porous Silicon // Sumitomo Electric Technical Review, 1997. V. 43. P. 77-82.
- 179) Kawai C., Matsuura T., Yamakawa A. Separation-permeation performance of porous Si₃N₄ ceramics composed of columnar beta-Si₃N₄ grains as membrane filters for microfiltration // J Mater Sci, 1999. V. 43. P. 893-896.
- 180) Yoshida M., Tanaka K., Tsuruzono S., Tatsumi T. Development of silicon

- nitride components for ceramic gas turbine engine // *Industrial Ceram*, 1999. V. 19. P. 188-192.
- 181) *Engineered Materials Handbook: Ceramics and Glasses* // S. J. Schneider *Engineered Materials Handbook*, 1991. V. 4. P. 1-1217.
- 182) Aberle A. G. Overview on SiN surface passivation of crystalline silicon solar cells // *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 2001. V. 65. P. 239-248.
- 183) Tsukumura K, Kamo K. Various Types of Bubble-Containing Silica Glasses Fabricated by Sintering Powder Mixtures of Silica with Silicon Nitride // *J Ceram Soc Jpn*, 2000. V. 108. P. 882-887.
- 184) Zhang I. Y., Cheng Y.B., Lathabai S. Influence of Microstructure on the Erosive Wear Behavior of Ca α -Sialon Materials // *J Euro Ceram Soc*, 2001. V. 21, P. 2435-2445.
- 185) Chen W., Cheng Y., Wang P., Watari K. Preparation and Properties of Low-cost α -Sialon Ceramics Synthesized from Slag // *Advances in Technology of Materials and Materials Processing*, 2004. V. 6. I. 2. P. 256-259.
- 186) Практикум по технологии керамики // Н. Т. Андрианов, А. В. Беляков, А. С. Власов, И. Я. Гузман, Е. С. Лукин, М. А. Мальков, Ю. М. Мосин, Б. С. Скидан. - Под ред. И. Я. Гузмана. Учебное пособие. 2004. 195 с. Для специальности "Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов".
- 187) Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Лапин В. В., Курцева Н. Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Справочник. Выпуск первый. Двойные системы // *Наука*, 1969. 822 с.
- 188) Menon M., Chen I. W. Reaction densification of α' -SiAlON. II: Densification behavior // *J Am Ceram Soc*, 1995. V. 78. P. 553-59.
- 189) Menon M., Chen I. W. Reaction densification of α' -SiAlON. I: Wetting behavior and acid-base reactions // *J Am Ceram Soc*, 1995. V. 78. P. 545-52.
- 190) Gauckler L. J., Luckas H. L., Petzow G. Contribution to the phase diagram $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ // *J Am Ceram Soc*, 1975. V. 58. P. 346-48.

- 191) Jack K. H. The significance of structure and phase equilibria in the development of silicon nitride and sialon ceramics // *Sci Ceram*, 1981. V. 11. P. 125-42.
- 192) Ekström T., Käll P.-O., Nygren M., Olssen P.-O. Dense single-phase α -sialon ceramics by glass-encapsulated hot isostatic pressing // *J Mater Sci*, 1989. V. 24. P. 1853-61.
- 193) Cao G. Z., Metselaar R. α' -Sialon Ceramics: A Review // *Chem Mater*, 1991. V. 3. P. 242-252.
- 194) Huang Z. K., Sun W.-Y., Yan D.-S. Phase relations of the Si_3N_4 -AlN-CaO system // *J. Mater Sci Lett*, 1985. V. 4. P. 255-59.
- 195) Hampshire S., Park H. K., Thompson D. P., Jack K. H. α -Sialon ceramics // *Nature*, London, 1978. V. 274. P. 880-883.
- 196) Thompson D. P. The crystal chemistry of nitrogen ceramics // *Mater Sci Forum*, 1989. V. 47. P. 21-42.
- 197) Jack, K. H. *Non-oxide Technical and Engineering Ceramics* // Elsevier Applied Sciences, Amsterdam, 1986. P. 1-15.
- 198) Lewis M. H., Bhatti A. R., Lumby R. J., North, B. J. The Microstructure of Sintered SiAlON Ceramics // *Mater Sci*, 1980. V. 15. P. 103-113.
- 199) Jack, K. H. *Progress in Nitrogen Ceramics* // NATO ASI Series E65, Martinus Nijhoff, The Hague, 1983. P. 45.
- 200) Jack, K. H. *Alloying*; Walter, J. L., Jackson, M. R., Sims, C. T. *Sialons and Related Ceramic Alloys* // ASM International: Metals Park, OH, 1988. P. 447-448.
- 201) Hampshire, S.; Park, H. K.; Thompson, D. P.; Jack, K. H. *SiAlON ceramics* // *Nature*, 1978. V. 274. P. 880-882.
- 202) Park H. K., Thompson D. P., Jack K. H. *Science of Ceramics* // DGK Weiden, 1980. V. 10. P. 251.
- 203) Ekström T., Nygren M. *Sialon Ceramics* // *J Am Ceram Soc*, 1992. V. 75. I. 21, P. 259-276.
- 204) Riley F. L. *Silicon Nitride and Related Materials* // *J Am Ceram Soc*, 2000. V. 83. I. 2. P. 245-65.
- 205) H. Peng, *Spark Plasma Sintering of Si_3N_4 -Based Ceramics-Sintering*

Mechanism: Tailoring microstructure. Evaluating properties // Doctoral Dissertation, 2004. Department of Inorganic Chemistry. Stockholm University. Stockholm. Sweden.

206) Zalite I., Zilinska N., Kladler G. Some sialons prepared from nanopowders by hot pressing // Journal of Physics: Conference Series, 2007. V. 93. 012008.

207) Гузман И. Я. Реакционное спекание и его использование в технологии керамики и огнеупоров: Учебное пособие // РХТУ им. Д.И. Менделеева. М., 1996. С. 1-55.

208) Лукин Е. С, Макаров Н. А., Додонова И. В., Тарасова С. В., Бадьина Е. А., Попова Н. А. Новые керамические материалы на основе оксида алюминия // Огнеупоры и техническая керамика, 2001. № 7. С. 2-10.