

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
**«БЕЛГОРОДСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ
ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**
(Н И У « Б е л Г У »)

ИНСТИТУТ ИНЖЕНЕРНЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ЕСТЕСТВЕННЫХ НАУК
КАФЕДРА МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ И НАНОТЕХНОЛОГИЙ

**Получение керамики на основе нитрида кремния с добавлением
 Al_2O_3-MgO**

Выпускная квалификационная работа
обучающегося по направлению подготовки 03.04.02 Физика
очной формы обучения, группы 07001542
Докалова Василия Сергеевича

Научный руководитель
канд. физ.-мат. наук Сирота В.В.

Рецензент
д.т.н., проф. Бессмертный В.С.

БЕЛГОРОД 2017

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
ГЛАВА 1. Литературный обзор.....	5
1.1 Физические и химические свойства Si_3N_4	5
1.2 Методы получения керамических материалов на основе Si_3N_4	6
1.3 Механические характеристики керамики на основе Si_3N_4	12
1.4 Особенности структуры керамики на основе нитрида кремния	16
1.5 Практические способы получения нано- и микроразмерных материалов	20
1.6 Постановка задач исследования.....	35
ГЛАВА 2. ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДЫ ИС- СЛЕДОВАНИЙ	37
2.1 Получение керамики на основе Si_3N_4 методом искрового плазменного Спекания.....	37
2.2 Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ	41
2.3 Растровая электронная микроскопия.....	41
2.4 Просвечивающая электронная микроскопия.....	41
2.5 Механические испытания.....	42
2.5.1 Одноосное сжатие.....	42
2.5.2 Трёхточечный изгиб.....	42
2.5.3 Двухосное сжатие.....	43
2.5.4 Микротвердость.....	43
2.5.5 Ударная вязкость.....	44
2.6 Пикнометрический анализ.....	45

2.7 Ртутная порозиметрия	45
ГЛАВА 3. Исследование и обсуждение структуры и фазового состава керамики на основе нитрида кремния с добавлением Al_2O_3 - MgO	45
3.1 Изучение микроструктуры керамики на основе нитрида кремния.....	45
3.2 Исследование фазового состава керамики на основе нитрида кремния	47
ГЛАВА 4. Исследование и обсуждение механических свойств керамики на основе нитрида кремния с добавлением Al_2O_3 - MgO	49
Заключение.....	51
Список литературы.....	52

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время существует большой интерес к керамике на основе Si_3N_4 ввиду хорошей комбинации свойств. В частности, нитрид кремния обладает высокой прочностью, твердостью, термической стабильностью. Наиболее широко распространенными в рамках промышленного производства керамики на основе нитрида кремния являются такие коммерческие методы, как горячее изостатическое прессование (ГИП), искровое плазменное спекание (SPS—spark plasma sintering) и газовое прессование (ГП). Керамика на основе нитрида кремния часто используется во многих областях машиностроения, двигателестроения, химической и авиационной промышленности. Хорошо известно, что из-за плохой компактируемости нитрида кремния часто используются оксидные добавки, такие как MgO , Al_2O_3 , Y_2O_3 .

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Физические и химические свойства Si_3N_4

Нитрид кремния является единственным стабильным соединением Si с N. Известны три формы нитрида кремния:

- 1) α модификация – тригональная сингония
- 2) β модификация – гексагональная сингония
- 3) γ модификация – кубическая решетка

Полиморфное превращение нитрида кремния начинается при температуре 1600°C . Высокоинтенсивное полиморфное превращение нитрида кремния протекает в диапазоне температур $1700-1900^\circ\text{C}$ [9]. Между тем, установлено, что для композитов состава Si_3N_4 в диапазоне температур $1500-1900^\circ\text{C}$ со связкой $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ наблюдается повышение плотности заготовок и увеличение β -фракции нитрида кремния при воздействии высоких давлений 3-4 ГПа. Физические характеристики керамики на основе нитрида кремния непосредственно зависят от метода получения материала. Некоторые физические свойства (теплопроводность λ , электросопротивление Ω , теплоемкость c) нитрида кремния представлены в Таблице 1.

Таблица 1 – Физические свойства керамики на основе нитрида кремния [9].

T, °C	λ , Вт/МК	КТР	Ω , Ом ⁻¹	c, Дж/Кг
20-500	30-40	2,1-2,6	10^7-10^{12}	0,7 (25 °C)
20-1000		2,6-3,7		0,76(100 °C)
500-1000		3,2-4,3		1,05 (500 °C)

1.2 Методы получения керамических материалов на основе Si_3N_4

Несмотря на относительно более низкие прочностные характеристики в сравнении с аналогичными материалами, полученными методами, как горячее изостатическое прессование (ГИП) и искровое плазменное спекание, конструкционный материал на основе Si_3N_4 , полученный методом реакционного связывания, применяется в области ракетостроения для производства антенных обтекателей тактических ракет и ракет противоздушной обороны [3].

Вместе с тем, очевидным является большой набор потенциальных перспектив использования керамики на основе нитрида кремния в качестве замены другим конструкционным материалам. Например, сравнительный анализ механических и физических свойств керамики на основе Si_3N_4 , полученной методом ГИП [10] с показателями стали марки 08X18M10 [11], свидетельствует о значительных преимуществах керамики. А именно, предел прочности при изгибе и сжатии для керамики на основе нитрида кремния (предел прочности на изгиб 700 МПа и предел прочности на сжатие 1400 МПа) почти втрое выше, чем для рассматриваемой стали (предел прочности на изгиб 190 МПа и предел прочности на сжатие 460 МПа). В то же время, твердость исследуемой керамики по шкале Виккерса вдвое выше (1700 HV), чем аналогичный показатель для стали (850 HV). Значительно более высокая термостабильность (температура размягчения 1500°C) керамики способствует возможности более длительной и эффективной эксплуатации при высоких температурах (для стали температура размягчения составляет 550°C). Немаловажным фактором является и низкий удельный вес керамики на основе нитрида кремния (плотность нитрида кремния $3,3 \text{ г/см}^3$, плотность стали $8,8 \text{ г/см}^3$). Устойчивость к воздействию широкого диапазона кислот (H_2SO_4 , HF) и щелочей (NaOH) свидетельствует о возможности эксплуатации данного типа керамики в агрессивных средах.

Тем не менее, у этих материалов есть две серьезных проблемы: хрупкость и пористость [12]. Таким образом, усилия по разработкам технологий получения керамики должны быть сконцентрированы на решении этих недостатков. Должно быть замечено, что прочность конструкционной керамики является критическим показателем при ее использовании для изготовления, например, ответственных износостойких деталей машин, подвергающихся интенсивному воздействию эрозионного, абразивного и ударного характера, в том числе в агрессивных средах при высоких температурах. Однако традиционная однофазная керамика, полученная по порошковой технологии, обладает низким запасом прочности, что подтверждается невысоким уровнем ее микротвердости и трещиностойкости. Известно, что многократное повышение износостойкости керамических материалов, в том числе на основе нитрида кремния, может быть реализовано посредством создания материала с тонкой однородной структурой и предельной плотностью. Подобные условия, как правило, обеспечивают высокую трещиностойкость и микротвердость керамики, и могут быть реализованы, например, за счет допирования основного материала рядом оксидов [13].

На сегодняшний день в порошковой металлургии и технологии производства керамических материалов открыто стоят два вопроса: разработка альтернативных экономически приемлемых методов получения керамики на основе нитрида кремния, и повышение свойств и характеристик керамики данного типа, (получение плотных высокопрочных изделий с заданными свойствами). Одним из наиболее важных моментов технологического процесса является выбор режима прессования. Широкий диапазон методов компактирования включает холодное статическое прессование (ХСП), ГИП, холодное изостатическое прессование (ХИП), искровое плазменное спекание, а также реакционное связывание [14].

Для изготовления деталей небольшого размера и относительно простой формы широко используется метод ГИП [15]. Материал, полученный методами ГИП и SPS, отличается высокими прочностными свойствами. К

недостаткам двух данных методов можно отнести колоссально высокие затраты на производство а также невозможность получения изделий сложной формы и большого размера, что является крайне негативным фактором с точки зрения промышленного производства. Известно, что процесс горячего изостатического прессования является априорно значительно более дорогостоящим, нежели метод холодного изостатического прессования. Проведем сравнительный экономический анализ двух рассматриваемых технологий. К примеру, можно отметить, что цена самого оборудования для ГИП на порядок выше, нежели для ХИП. В частности, цена газостата, приобретенного одной из крупнейших фирм СНГ по производству газовых турбин составила порядка 280 млн. рублей [16], в другом источнике [17] стоимость газостата оценивается в 350 млн. рублей, в то время как цена пресса для компактирования методом ХИП составляет около 5 млн. рублей. Закономерно, что эксплуатация в процессе ГИП более дорогостоящего оборудования вкупе с необходимостью использования высоких температур и, как следствие, больших энергетических затрат на производство будет значительно более затратной с материальной точки зрения. Так, стоимость одного цикла ГИП с применением пресса марки SO 12200 фирмы EPSI (Бельгия) варьируется в диапазоне 120-130 тыс. рублей [18]. Немаловажным фактором является также размер рабочей области пресса. Так, на официальном сайте крупнейшего мирового поставщика оборудования Бельгийской фирмы EPSI указано, что диаметр рабочей области производственного пресса ХИП составляет порядка 1750 мм, в то время как горячая область пресса ГИП составляет около 50-200 мм (ввиду крайне высокой цены крупных промышленных газостатов на практике в производстве используются, так называемые, прессы среднего размера) [19]. В связи с указанными размерами рабочей области, очевидно, что методом ХИП можно получать детали большего размера, что является чрезвычайно важным фактором для производства. Еще одним определяющим моментом является возможность использования в процессе ХИП графитовых, а также

силиконовых пресс-форм разнообразной конфигурации, что позволяет получать изделия сложной формы [20]. ХИП обычно применяется для предварительной формовки порошковых материалов перед дальнейшим спеканием или горячей изостатической обработкой. ХИП бывает двух типов: жидкостное изостатическое прессование и сухое изостатическое прессование. При жидкостном прессовании сосуд высокого давления заполняется жидкостью, и резиновая оболочка с порошком помещается в жидкость. При сухом изостатическом прессовании, в качестве оболочки выступает непосредственно сам сосуд высокого давления. Данный тип прессования применяется для получения деталей несложной формы и небольших размеров.

Главным преимуществом изостатической обработки является однородность распределения плотности по объему детали, что в дальнейшем оказывает влияние на усадку материала в процессе спекания. Для длинных деталей, а также для деталей сложной формы использование гидравлического пресса может привести к неравномерному распределению плотности порошка по длине детали. В изостатическом прессовании данный недостаток устраняется в результате воздействия всестороннего давления. Следует отметить, что технология формования при помощи изостатического пресса подразумевает использование связки при прессовании, которая в дальнейшем выжигается в процессе спекания.

Популярными являются и методы ХСП и реакционного связывания. Данные методы отличаются простотой и широким применением на практике, однако изделия, полученные с их помощью, имеют ряд существенных недостатков, а именно, не слишком высокие прочностные показатели вкупе с низкой плотностью (реакционное связывание и ХСП), а также неравномерным распределением свойств формируемого изделия по объему (ХСП).

Таким образом, в силу дороговизны и высоких энергозатрат наиболее популярных методов получения конструкционной керамики, возникает

очевидная необходимость поиска новых альтернативных методов получения керамических конструкционных материалов.

Также, немаловажным является процесс высокотемпературного спекания. Ключевая задача спекания наноматериалов - достижение высокой плотности материала при условии сохранения наноразмерных зерен.

В процессе спекания осуществляется конечная консолидация получаемых деталей. Спекание может быть реализовано как в вакууме, так и в среде инертного газа. Температура спекания выбирается чуть ниже точки плавления материала. При данной температуре скорость процесса диффузии будет максимальная, что приводит к увеличению плотности образца. При спекании можно получить плотность материала в диапазоне 94% - 99%.

В процессе горячего изостатического прессования реализуется одновременное воздействие на обрабатываемый материал температуры (как в процессе спекания) и давления. Это приводит к равномерному уплотнению и спеканию материала. ГИП может быть использовано для непосредственной обработки порошковых материалов или для дополнительной обработки деталей после процесса ХИП.

Рассмотрим, как реализуется процесс горячего изостатического прессования. Основной задачей является передача давления напрямую обрабатываемому материалу. Для этого используются пресс-формы из стали или стеклянные оболочки. Данный метод используется преимущественно для получения деталей простой формы. Для получения более сложной формы, как правило, применяют ХИП, поскольку резиновую пресс-форму изготовить проще, чем стальную.

Подготовленные при помощи холодного изостатического прессования материалы в дальнейшем спекаются или подвергаются процессу ГИП. В последнем случае достигается максимально высокая плотность и низкая пористость материала.

Процесс горячего прессования позволяет получить высокую степень однородности структуры по всему объему детали. Детали, получаемые

методом горячего изостатического прессования, обладают максимальным значением усталостной прочности по сравнению с другими методами. Метод также используется для консолидации таких материалов, как сверхпроводники, ферриты и другие материалы, для которых требуется получить однородность свойств по объему. ГИП используется для получения прозрачной керамики и для допирования матриц различными добавками.

Основным недостатком при использовании процессов горячего изостатического прессования является высокая стоимость оборудования. Однако использование данного метода позволяет получать материалы с наилучшими свойствами. Кроме того, в последнее время, ситуация на рынке оборудования начала меняться в лучшую сторону, поскольку сейчас достаточно много производителей занимаются изготовлением деталей для прессов изостатического прессования.

Электроимпульсное спекание (Spark Plasma Sintering, SPS) – которое также известно под названием «технология спекания в электрическом поле» (FAST, Field Assisted Sintering Technology) – это новая, инновационная технология спекания, которая играет все большую роль в получении различных материалов, например, наноструктурных материалов, композитных материалов и градиентных материалов [21]. В основе процесса лежит модифицированный метод горячего прессования, при котором электрический ток пропускается непосредственно через пресс-форму и прессуемую заготовку, а не через внешний нагреватель. С помощью импульсного электрического тока и т.н. «эффекта плазмы искрового разряда» («spark plasma effect») достигается очень быстрый нагрев и исключительно малая продолжительность рабочего цикла. Это позволяет подавить рост зерна и получить равновесное состояние, что открывает возможности для создания новых материалов с ранее недоступными композициями и свойствами, материалов с субмикронным или наномасштабным зерном, а также композитных материалов с улучшенными свойствами [22].

Плазменное искровое спекание является одним из перспективных методов консолидации керамических материалов. Технологию спекания порошковых материалов можно классифицировать на две категории: спекание без давления и спекание с давлением. В силу простоты реализации большее распространение на производстве нашли технологии атмосферного (свободного) спекания.

1.3 Механические характеристики керамики на основе Si_3N_4

Керамика на основе нитрида кремния априорно характеризуется высокими прочностными показателями, а именно высокой твердостью, прочностью на изгиб и сжатие, трещиностойкостью, ударной вязкостью и т.д. Основополагающим моментом, определяющим величину механических свойств, является способ получения керамического материала. Кроме того, для получения прочной керамики необходимо обеспечить низкую пористость изделия. Логично, что высокопористая керамика характеризуется наличием низкой прочности из-за снижения площади контактов зерен и концентрацией напряжений в ослабленных сечениях. По этой причине нежелательной для исходных порошков в данном случае является игольчатая морфология частиц. Таким образом, очевидно, что еще одним основополагающим фактором, обеспечивающим высокую прочность керамических материалов, является специфика строения частиц исходных порошков [23]. С точки зрения эксплуатации наиболее важными для конструкционной керамики являются такие характеристики, как предел прочности на изгиб и сжатие, а также трещиностойкость [24]. Можно отметить, что механические свойства керамики на основе нитрида кремния, полученной методами SPS, а также ГИП, по крайней мере, в 2 раза выше, чем аналогичные свойства керамики, изготовленной методом реакционного связывания. В частности, предел прочности на изгиб для ГИП и SPS составляет 350- 900 МПа [24], в то время как для реакционного связывания -141-150 МПа [25]. Предел прочности на изгиб аналогичного материала с добавлением 5 мас.% Y_2O_3 и 2 мас. % Al_2O_3 ,

полученного холодным изостатическим прессованием и свободным спеканием при температуре 1850°C в течение двух часов составил 878 МПа [26]. Добавление 10 мас.% графена привело к резкому снижению предела прочности на изгиб нитрида кремния, изготовленного методом ГИП с 800 МПа до 350 МПа, значение микротвердости, в свою очередь, снизилось от 1305 HV до 744 HV, значение K_{1C} снизилось от 8,2 МПа/м^{-1/2} до 4,9 МПа/м^{-1/2} [27]. Предел прочности на трехточечный изгиб нитрида кремния, полученного реакционным связыванием, составил 82–182 МПа, данный материал также характеризовался невысоким показателем трещиностойкости 1,36–2,78 МПа/м^{-1/2} [28]. Рутковский и др. описывают нитрид кремния, синтезированный реакционным методом, с пределом прочности на изгиб от 150 МПа до 250 МПа [27]. Существенное влияние на механические свойства оказывает характер спекающих добавок. Так, в частности, Татарко и др. [29] установили зависимость влияния радиуса иона редкоземельного элемента на примере Lu, Y, Yb, Sm, Nd и La, а также добавления волокон карбида кремния в матрицу на такие механические свойства композитов на основе нитрида кремния, как предел прочности на изгиб, трещиностойкость и микротвердость. Максимальным пределом прочности на изгиб 750 МПа обладал композит с добавлением в состав шихты оксида иттрия, в то время как минимальный показатель предела прочности на изгиб ~ 500 МПа соответствовал композиту с добавлением оксида самария. Добавление волокон SiC способствовало повышению предела прочности на изгиб в случае композитных материалов с добавлением оксидов иттербия (650 МПа армированный материал и 600 МПа монолитный) и самария (550 МПа армированный материал и 530 МПа монолитный). Максимальной трещиностойкостью обладал монолитный керамический материал с добавлением оксида лютеция ~ 7 МПа·м^{-1/2}. Следует также отметить, что твердость композитных материалов с добавлением волокон карбида кремния была значительно выше для всех типов спекающих добавок по сравнению с аналогичными монолитными керамическими материалами на основе нитрида

кремния. Можно заметить, что армирование матрицы нитрида кремния волокнами SiC ожидаемо приводило к снижению трещиностойкости изготовленных материалов. Васанапиарнпонт и др. [30] описывают влияние на механические свойства материала на основе нитрида кремния дополнительной термической обработки (отжига после спекания) на примере керамических материалов, изготовленных спеканием при температуре 1850°C в течение 2 часов с различными вариациями спекающих добавок системы типа SiO₂-MgO-Y₂O. Так, в частности, дополнительная термическая обработка способствовала значительному снижению предела прочности на изгиб от 713 МПа до 506 МПа для системы спекающих добавок типа Y₂O₃-SiO₂. В случае применения системы оксидных добавок типа Y₂O₃-Al₂O₃ предел прочности полученных материалов находился в диапазоне от 888 МПа до 33 МПа, в случае применения системы оксидных добавок типа SiO₂-MgO-Y₂O₃ - от 934 МПа до 675 МПа. Между тем, модуль упругости для всех трех систем спекающих добавок после термической обработки менялся незначительно в диапазоне от 290 ГПа до 319 ГПа, однако наблюдался рост микротвердости и снижение трещиностойкости от 14,9 ГПа до 20,8 ГПа для системы Y₂O₃-SiO₂, от 18,3 ГПа до 20,8 ГПа для системы Y₂O₃-Al₂O₃, от 18,8 ГПа до 21,9 ГПа для SiO₂-MgO-Y₂O₃, соответственно. Лу и др. [31] качественно оценили влияние оксидов иттрия и иттербия на механические свойства керамики на основе нитрида кремния, спеченной в атмосфере азота при 1800°C. Так, предел прочности на изгиб составил 881 МПа для добавки типа Y₂O₃ и 950 МПа для Yb₂O₃, соответственно, в то время как трещиностойкость материала с добавлением Yb₂O₃ была 11,8 МПа·м^{1/2}, что почти вдвое выше трещиностойкости материала с добавкой Y₂O₃ 6,2 МПа·м^{1/2}. Аналогичная зависимость наблюдается и для таких механических характеристик, как микротвердость и модуль Вейбулла, а именно, микротвердость керамики на основе нитрида кремния, полученная методом реакционного связывания составляет 800-1000 HV, в то время как микротвердость керамики, полученной методами ГИП и SPS составляет 1400-1700 HV. Одним из основополагающих меха-

нических свойств для конструкционной керамики является трещиностойкость. Существует, по крайней мере, четыре наиболее распространенных метода определения трещиностойкости керамики: метод индентирования пирамидами Виккерса, Кнупа и Берковича, а также методы, основанные на проведении механических испытаний на трех и четырехточечный изгиб образцов с предварительными шевронными и v-образными надрезами или же отпечатками индентора при повышенных нагрузках [32]. Куин и др. [33] в своем исследовании аргументировано описали недостатки метода индентирования и установили, что из всех вышеперечисленных методов наиболее достоверный результат дают методы, основанные на механических испытаниях. Немаловажное влияние на механические характеристики оказывают такие величины, как плотность и пористость. Чем, соответственно, выше плотность и ниже пористость изделия, тем выше его механические характеристики. Можно отметить, что керамика, полученная методами ГИП и SPS, отличается сверхвысокой плотностью и полным отсутствием пор, в то время как керамика, полученная реакционным связыванием, характеризуется значительно более высоким содержанием пор в объеме.

Применение технологии армирования является одним из наиболее простых и очевидных методов значительного улучшения прочностных характеристик конструкционного материала. Зачастую в процессе армирования матрицы нитрида кремния используются волокна и пластины SiC [9]. Многообразие методов распределения армирующих частиц и волокон, а также их формы приведены на рис.1.

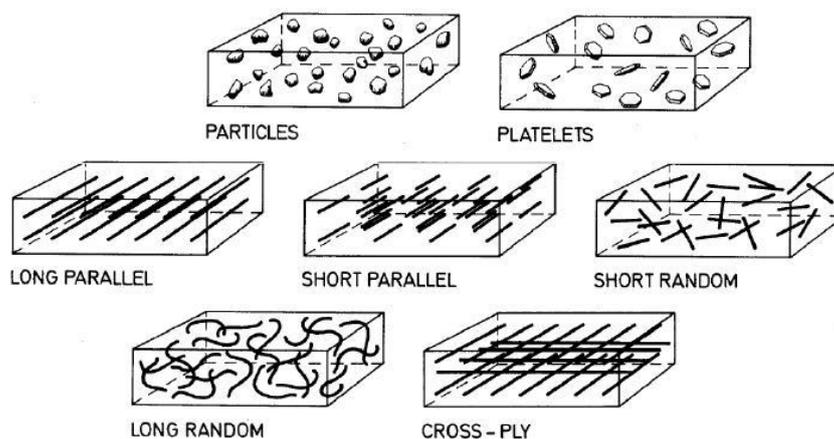


Рисунок 1 – Способы распределения армирующих частиц и волокон в матрице исследуемого материала [9].

1.4 Особенности структуры керамики на основе нитрида кремния

Существует два основных типа структуры керамических материалов на основе нитрида кремния, в том числе сиалонов. Первый тип отличается наличием так называемых «равноосных» структурных составляющих. Второй же, в свою очередь, характеризуется наличием удлиненных зерен [34]. В первом случае, структурные составляющие представляют собой округлые зерна, во втором зерна вытянуты, преимущественно, в одном направлении. Очевидно, что на размер, морфологию и форму структурных составляющих оказывает значительное влияние обширный диапазон факторов, а именно, метод получения исходного порошка, метод компактирования, метод получения керамического материала, предварительная обработка (травление), тип оксидных добавок, последующая термическая и деформационная обработка. Крамер и др. [35] установили, что основополагающее влияние на микроструктуру керамического материала оказывают характеристики исходного порошка, с которыми в дальнейшем связано протекание $\alpha \rightarrow \beta$ превращения нитрида кремния. Предпочтительным является тип структуры с высоким содержанием вытянутых зерен β -фракции. Было установлено влияние

размера частиц исходного порошка на структуру керамического материала на основе нитрида кремния [36].

Наиболее однородной, а также плотной структурой характеризуются материалы, полученные такими методами, как ГП, ГИП, SPS. В свою очередь, керамические материалы на основе нитрида кремния, полученные методами реакционного связывания, зачастую отличаются наличием пористой структуры [9].

Вторым определяющим особенностями структуры фактором является наличие и характер добавок. В зарубежной научной литературе немало примеров применения оксида магния как легирующей добавки в процессе изготовления керамических материалов на основе нитрида кремния [37-38]. Выбор оксида магния в качестве легирующей добавки обусловлен возможностью повышения таких жизненно важных механических характеристик конструкционной керамики на основе нитрида кремния, как трещиностойкость и сопротивление росту усталостной трещины [39].

Повышение трещиностойкости может быть обусловлено формированием зернограницных стеклофаз, таких, к примеру, как иттрий алюминиевый гранат или же так называемые силикатные или оксинитридные фазы [40]. Кроме того, известно, что образование композита на основе нитрида кремния с оксинитридом типа $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, способствует формированию структуры с удлиненными зернами, что вкупе с полученной структурой бэтта- Si_3N_4 , в свою очередь, возможно, приведет к повышению показателя трещиностойкости [41].

Кроме того, был установлен эффект влияния термической обработки вкупе с деформацией после спекания на размер и форму зерен керамических композитных материалов на основе нитрида и оксинитрида кремния. В частности, было установлено, укрупнение размеров структурных составляющих с повышением степени деформации $\varepsilon=0,5-0,95$, а также формирование нового структурного элемента (начиная с $\varepsilon=0.5$) оксида $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. Было установлено

также, что повышение степени деформации приводит к повышению содержания новой фазы вплоть до 20 %.

Для интенсификации процессов прессования и спекания в состав шихты зачастую добавляют оксидные добавки, такие как Al_2O_3 , MgO , а также различные оксиды редкоземельных элементов, что в дальнейшем приводит к формированию вторичной стекловидной зернограничной фазы. Для исследования фазы матрицы или же вторичной фазы применяется технология предварительного травления поверхности исследуемого керамического материала. В зависимости от метода предварительной обработки поверхности (травления) выделяют два основных метода исследования структуры керамики на основе нитрида кремния. Первый представляет собой плазменное травление матрицы (нитрида кремния), вследствие чего происходит выявление вторичной (зернограничной) фазы. Второй метод предполагает травление с помощью растворов $NaOH$ и фосфорной кислоты - данный процесс приводит к травлению вторичных фаз и выявлению структурных составляющих матрицы [42].

Также следует особенно отметить прямое влияние микроструктуры на механизм распространения трещины. Так, в частности, неоднократно было установлено, что материалы со структурой с вытянутыми зернами имеют более высокую трещиностойкость, нежели аналогичный тип керамики с равноосными и округлыми структурными составляющими. Связано это явление с механизмом распространения трещины. А именно, вытянутые зерна в матрице нитрида кремния эффективно способствуют замедлению роста трещины. Кроме того, было установлено, что композиции типа Re_2O_3 - MgO ($Re=Y, La, Lu$) в значительной степени способствуют повышению трещиностойкости, нежели совокупность оксидных добавок типа Al_2O_3 - Y_2O_3 [43].

Предпочтительной является структура типа β -нитрида кремния по причине повышенного показателя трещиностойкости материала на основе нитрида кремния с данным типом структуры. Схема распространения

трещины приведена на рис. 1.2. В случае микроструктуры с округлыми и равноосными структурными составляющими распространение трещины происходит по границам зерен, в то время как при наличии удлиненных зерен β -типа происходит «сдерживание» распространения критической трещины и, следовательно, повышение трещиностойкости исследуемого материала [44].

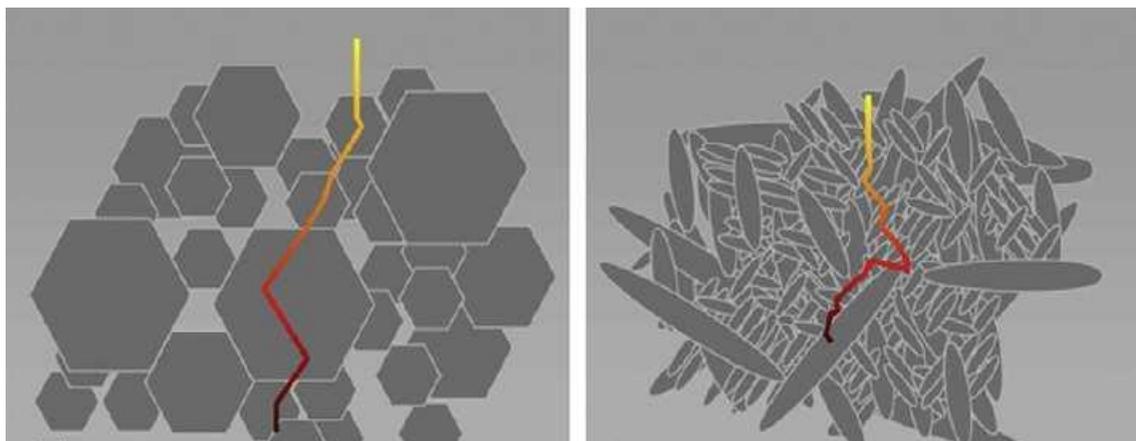


Рисунок 1.2 – Схемы распространения критической трещины а) структура типа α - Si_3N_4 б) структура типа β - Si_3N_4 [44].

Хай и др. [41] описали получение керамики на основе нитрида кремния горячим прессованием при температуре 1600 °С. В данной работе был установлен эффект влияния термической обработки вкупе с деформацией после спекания на размер и форму структурных составляющих полученных на основе нитрида и оксинитрида кремния материалов. В частности, было установлено укрупнение размеров структурных составляющих с повышением степени деформации $\varepsilon=0,5 - 0,95$, а также формирование нового структурного элемента (начиная с $\varepsilon=0,5$) оксинитрида $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. Было установлено также, что повышение степени деформации приводит к повышению содержания новой фазы вплоть до 20 % и полученные материалы характеризуются анизотропией свойств.

Мельникова и др. [45] описали, что значительный интерес представляет тонкая структура сиалонов. Тонкая структура керамики на основе нитрида кремния меняется в зависимости от содержания в составе шихты Al_2O_3 . Так, установлено, что при содержании в составе шихты 10 % Al_2O_3 наблюдаются

только зерна β - Si_3N_4 с полным отсутствием зерен сиалона β -типа. При повышении содержания Al_2O_3 вплоть до 20% все еще не наблюдается протекания процессов собирательной рекристаллизации в связи, с чем размер структурных составляющих по прежнему остается порядка 1 мкм. В связи с протеканием процессов собирательной рекристаллизации происходит рост зерен вплоть до 3 мкм в β -сиалоне, содержащем 40 % Al_2O_3 (60 % сиалона). Разительно отличается от вышеописанных случаев структура β -сиалона с содержанием Al_2O_3 60%, которая характеризуется размером структурных составляющих порядка 10 мкм (90% сиалона). Описываемая структура характеризуется наличием значительного количества микродвойников, что в свою очередь, связано с действием релаксационного механизма. Было установлено, что в системах типа Si_3N_4 - Al_2O_3 формирование сиалона β -типа сопровождается смещением и расщеплением максимальных характеристических пиков β - Si_3N_4 . Постепенно высота пиков, соответствующих фазе β - Si_3N_4 снижается вплоть до полного исчезновения в то время как высота пиков β -сиалона, в свою очередь, растет. Это связано с повышением содержания Al_2O_3 ввиду чего количество β - Si_3N_4 постепенно снижается, а количество β -сиалона растет, соответственно.

1.5 Практические способы получения нано- и микроразмерных материалов

Существует и постоянно расширяется спектр методов, которые используются для получения нано- и микрочастиц. В первую очередь, следует назвать прямые методы механохимического дробления, конденсацию из газовой фазы, плазмохимические методы. Сюда же можно добавить процессы конденсации при сверхнизких температурах, некоторые варианты химического, фотохимического и радиационного восстановления, лазерное испарение.

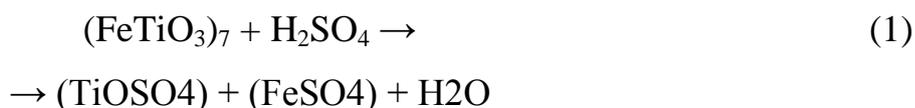
Способы, использующие водную среду для синтеза, удобны, благодаря способности воды к сольubilизации различных ионов и стабилизирующих молекул. К ним относятся восстановление ионов металлов с помощью электромагнитного излучения, сонохимии (раздел химии, который изучает взаимодействие мощных акустических волн и возникающие при этом химические и физико-химические эффекты) или химических восстановителей.

Понятно, что столь великое разнообразие методов получения наноматериалов побуждает ввести определенные принципы в их классификацию.

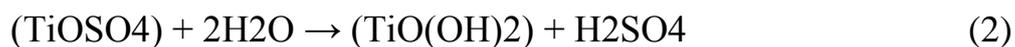
Если обратиться к истории, можно обнаружить, что первоначально специалисты в прикладной химии разделили всю совокупность существующих методов на *wet chemistry* (т.е. химию, использующую жидкие компоненты) и *dry processes* (т.е. процессы с применением плазменного разряда или использующие синтез нужного продукта или полупродукта в пламени[2], а также вследствие испарения материала под действием лазера в очень коротком фемтосекундном диапазоне[5]).

Деление на «сухой» и «мокрый» процессы проследим на примере синтеза наночастиц оксидов легких элементов в высоких степенях окисления (TiO_2) и тяжелых элементов (Ce, Y). В ту же категорию «сухих» процессов попадает и синтез смешанных оксидов, составляющий основу различных керамик, которые теперь производятся «сухим» способом. Пример «мокрого» процесса. Сульфатный процесс производства диоксида титана (*wet chemistry*) включает следующие ступени (рис. 1.3):

- обработка исходного материала (ильменит или рутил) концентрированной серной кислотой, сопровождающаяся образованием октосульфата титана(IV) по реакции:



- водное выщелачивание, при котором TiOSO_4 гидролизуется, согласно схеме:



- прокаливание осадка с получением диоксида титана:



На этом химическую часть синтеза можно считать выполненной. Следующей, последней стадией является получение наночастиц из материала TiO_2 . Именно эта последняя стадия (рис. 1.3) отличает синтез наночастиц от традиционного синтеза в технологии получения оксидных материалов.

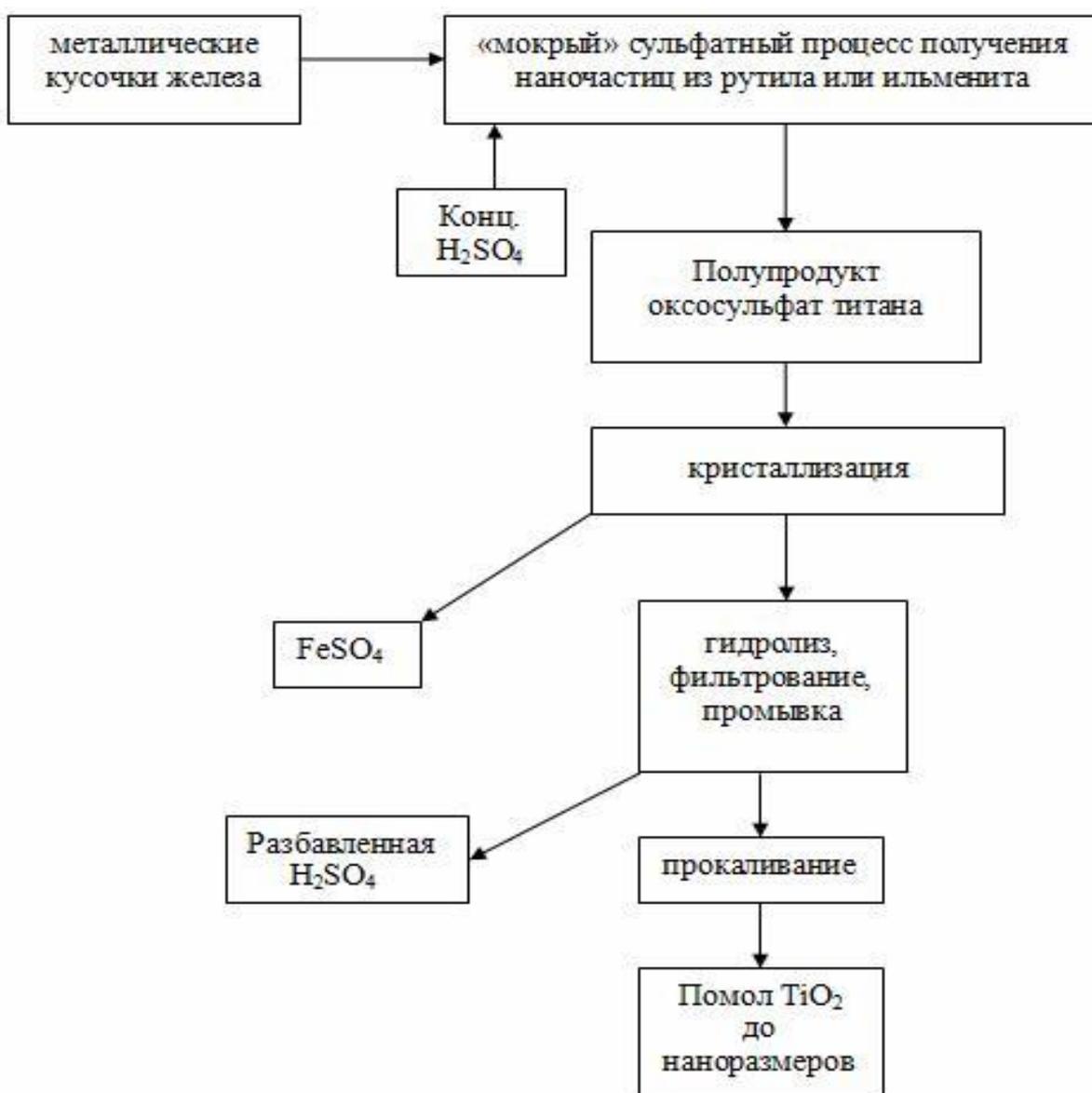


Рис. 1.3. Схема получения наноразмерных частиц диоксида титана из рутила или ильменита методами «мокрой» химии

Заметим, что размер частиц, образующихся в результате «мокрого» процесса, находится в пределах 230–300 нм. Следует подчеркнуть также, что далеко не всегда процесс создания наночастиц завершает технологическую цепочку, как это изображено на схеме (рис. 1.3). Напротив, в некоторых случаях наночастицы появляются уже в начале технологического процесса. Для иллюстрации этого положения ниже будет рассмотрен «сухой» процесс производства того же TiO_2 .



Рис. 1.4. Схема получения наноразмерных частиц диоксида титана из рутила или ильменита методами «сухой» химии

Пример «сухого» процесса. На рис. 1.4 представлена примерная схема получения наночастиц TiO_2 «сухим» хлоридным методом. Она включает синтез тетрахлорида титана и его очистку фракционной перегонкой с последующим окислением в кислородном пламени:



Чистый тетрахлорид, полученный, например, в результате реакции , в кислородном пламени превращается в диоксид титана:



Подобную логику производства можно рекомендовать для получения наночастиц других оксидов, например, диоксида церия[9].

Даже неполный перечень способов получения нано- и микрочастиц, изложенный в предыдущем разделе, демонстрирует их широкий набор для создания наноматериалов с желаемыми свойствами. И, конечно же, разнообразие таких способов имеет тенденцию к разрастанию. Вполне закономерен вопрос: можно ли сформулировать некий общий, пусть имеющий пока только познавательный характер, подход, который хотя бы на качественном уровне обозначил основные критерии для «рождения» нано- и микрочастицы. Чтобы ответить на поставленный вопрос, имеет смысл вернуться к описанию «мокрого» процесса и обсудить, какие именно задачи решаются в ходе реализации представленной на рис. 1.3 схемы. Их две: во-первых, получение при помощи химических процессов самого материала – TiO_2 из подходящего сырья и, во-вторых, получение частиц требуемого размера. В схеме на рис. 1.3 завершающей операцией является механическое измельчение TiO_2 .

Если обратиться к альтернативному «сухому» процессу получения наночастиц TiO_2 , то мы увидим, что, как и в «мокром» процессе, задач здесь тоже две. Получение и очистка прекурсора диоксида титана – $TiCl_4$ делает возможным образование наночастиц TiO_2 при сгорании $TiCl_2$ в струе кислорода. Кинетическая энергия пламени разбивает жидкий прекурсор $TiCl_4$ на мельчайшие капельки, сгорающие до частичек конечного продукта – TiO_2 .

Таким образом, производство наночастиц включает задачу не только получения материала нужной химической, и, добавим, кристаллической структуры, но и требуемого размера. Анализ существующих способов синтеза наночастиц TiO_2 показал, что задача контроля размера частиц может быть решена просто измельчением полупродукта до нужного размера, или другими, альтернативными методами.

Ниже будут рассмотрены иные методы и иные системы, которые оказались способными порождать нано- и микроструктуры. К настоящему моменту многие из этих разработок заняли основное место в производстве наноматериалов для высоких технологий.

Попытки найти пути синтеза наночастиц с контролируемой формой и размером связаны с использованием обратных микроэмульсий. Здесь стоит обратить внимание на то, что микроэмульсия рассматривается как среда, несущая мириады нанореакторов, где выращиваются нанообъекты, не превышающие по своим размерам объем микроэмульсионной частицы.

С целью получения наночастиц меди были осуществлены попытки ограничить размеры реакционного объема, где осуществляется синтез, инкапсулированием реагентов, из которых предполагается получить желаемый продукт.

Использовали традиционные методы коллоидной химии в водной фазе, использующие свойство соли меди и олеиновой кислоты образовывать в водной среде выше критической точки мицеллообразования дисперсии, которые затем подвергали термическому разложению[1]. Наночастицы меди сферической формы и минимальным размером 1 – 2 нм, покрытые монослоем алкантиолата, готовили из раствора $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ в присутствии бромид тетра-н-октиламмония и н-гексантиола с использованием NaBH_4 и триэтилборгидрида лития в качестве восстановителей[14].

Химическое восстановление ионов меди в смешанных обратных мицеллах с использованием поверхностно-активного компонента в системе вода–изооктан было осуществлено в работе Пилени с сотрудниками[15]. Обра-

щает на себя внимание одна очень важная особенность, обнаруженная при синтезе металлических наночастиц: некоторые их свойства оказались не только размерно-чувствительными, но и зависящими от концентрации реагента, при участии которого эти частицы были получены.

Установлено[15], что форма образующихся частиц зависит от концентрации восстановителя: при самых низких концентрациях восстановителя образующиеся частицы имеют сферическую форму, частицы, возникшие под действием более высоких концентраций восстановителя, могут иметь форму пентагона, куба, тетраэдра или даже удлинённые формы при ещё более высоких концентрациях восстанавливающего агента. Фактически это означает, что параметры реакции восстановления частиц из прекурсора (неравновесный процесс) запомнены в геометрических формах продуктов этого процесса, протекающего внутри микрореакторов, образованных капельками микроэмульсии. Появление более крупных металлических частиц при нагревании связано с их коалесценцией[8]. Точка плавления металлических частиц зависит от их диаметра, согласно выражению[8]:

$$(T_r - T_\infty)/T_\infty = -4/\rho_s L 2r[\gamma_s - \gamma_l(\rho_s/\rho_l)^{2/3}], \quad (6)$$

где T_r и T_∞ – температура плавления частиц металла радиуса r и температура плавления того же металла в объёмной фазе, соответственно; ρ_s и ρ_l – плотность металла в твердом и жидком состоянии, соответственно; γ_s и γ_l – поверхностная энергия металлической фазы, соответственно, в твердом и жидком состоянии; L – теплота плавления.

Очевидно, что температура плавления, которая является общепринятой константой, неизменной объёмной характеристикой химических элементов, в том числе, золота и меди, остается таковой до тех пор, пока медь и золото не переведены в форму наночастиц. Физическая причина этого явления состоит в том, что необходимо учитывать вклад изменения поверхностной энергии наночастицы при фазовом переходе. Такой параметр, как деформируемость материала также оказался зависимым от размера наночастицы[8].

В заключение отметим одно из самых известных достижений в области исследования природы наночастиц – квантовые точки. Квантовые точки имеют оптические свойства, промежуточные между свойствами объемного материала и свойствами отдельных молекул[10]. Сегодня указанное направление представляет собой весьма продвинутое направление знаний, в которую вовлечены, в частности, специалисты в области коллоидной химии, занятые получением наночастиц металлов (Ag) и полупроводников (CdSe, CdS, ZnS и др.), оптики, изучающие их оптические свойства, биологи и медики, использующие их в качестве маркеров для диагностики.

Получение наночастиц из растворов прекурсоров, растворенных в двух разных фазах, при приведении их в контакт. Указанный метод получения наночастиц имеет несколько разновидностей, которые сходны в одном: наночастицы образуются на жидкой межфазной границе двух ионных проводников. Различаются только степень смешиваемости двух приводимых в контакт фаз. Следует отметить, что разделение на полностью смешивающиеся жидкости и жидкости несмешивающиеся – весьма условно для систем, далеких от равновесия. В момент смешения, при максимальном неравновесии удастся наблюдать образование межфазного натяжения при наличии градиента одного из параметров.

Ниже следует своеобразная развертка во времени процессов, возникающих при контакте двух компонентов системы, генерирующей частицы нано- и микродиапазонов.

В первый момент контакта двух жидкостей разной химической природы, каковыми являются вода и, например, тетрагидрофуран, между ними возникает межфазный переходный слой. Образовавшаяся двухфазная система неравновесна и существует ограниченный период времени, поскольку вода и тетрагидрофуран – смешивающиеся жидкости. Тем не менее, межфазный слой значительным образом отличается от контактирующих объемных фаз [13]. Он характеризуется скачком потенциала, который может быть вызван наличием в переходном слое обладающих дипольным моментом частиц,

которые всегда ориентированы определенным образом в межфазном слое. Время ориентации диполей, согласно теории Дебая, находится в пределах 10^{-6} сек. При наличии ионов хотя бы в одной из контактирующих фаз скачок потенциала вызывается имеющимися на границе раздела фаз ионами разного знака, которые подходят к межфазной границе на разные расстояния. Таким образом, при контакте двух жидких фаз в первый момент устанавливается адсорбционный потенциал и лишь спустя некоторое время потенциал распределения [13].

Отметим, что еще в далеком 1949 г. Я.Б. Зельдович, используя аппарат термодинамики, показал, что межфазное натяжение должно неизбежно возникать при контакте двух смешивающихся жидкостей [13, 14]. О более поздних публикациях на эти тему можно судить по работам Дэвиса[16] или Ролинсона[17]. К настоящему моменту существует довольно обширная литература, несомненно, указывающая на существование этого параметра в неравновесных системах. Среди последних публикаций укажем, прежде всего, на цикл работ Поймана с сотрудниками[18].

Контакт полностью смешивающихся жидкостей. Начнем со случая полностью смешивающихся электролитов, представляющих собой прекурсоры наночастиц сульфата бария.

При сливании растворов $Ba(NO_3)_2$ в тетрагидрофуране (ТГФ) и Na_2SO_4 в воде[19] поток ионов Ba_2^+ и NO_3^- направлен из ТГФ в воду, в то время как ионы Na^+ и SO_4^{2-} движутся в обратном направлении: из воды в ТГФ. Следовательно, в области контакта двух сред образуется некий переходный слой, в котором возникают градиенты концентраций компонентов контактирующих фаз. Реакция образования нерастворимых частиц сульфата бария проходит на границе раздела двух жидких сред. В каждом отдельном эксперименте изменяли соотношение водной фазы и ТГФ $[H_2O/ТГФ]$, в то время как общие концентрации $Ba(NO_3)_2$ и Na_2SO_4 после изменения размеров образующихся наночастиц сливания компонентов (фаза №1 и фаза №2) сульфата бария к единственному параметру – всегда оставались постоянными. Это давало воз-

возможность отнести наблюдаемые в эксперименте изменения размеров образующихся наночастиц сульфата бария к единственному параметру – соотношению растворителей $[H_2O/ТГФ]$, изменявшемуся от опыта к опыту.

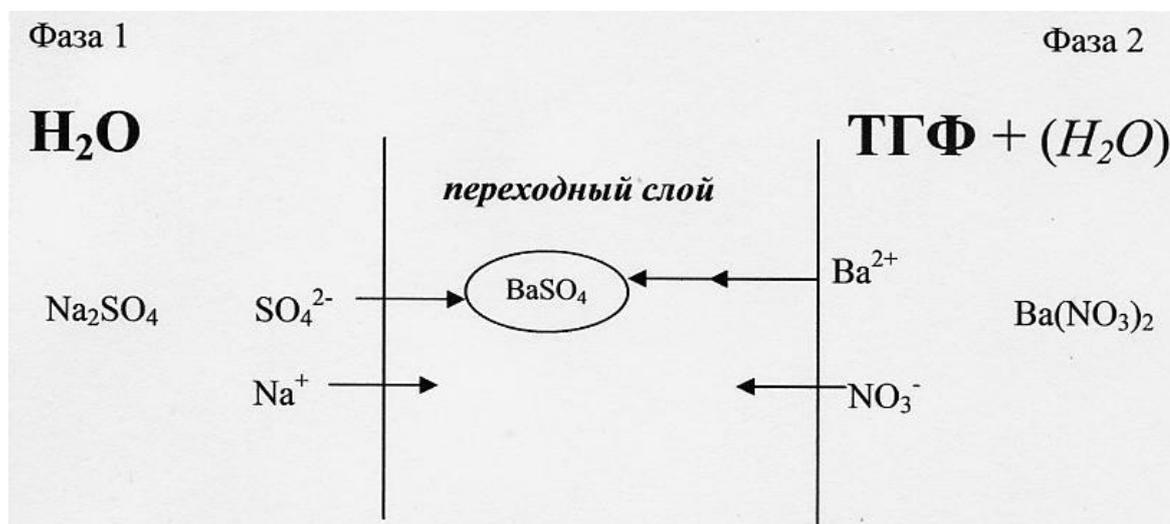
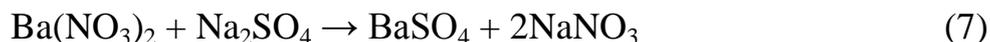


Рис. 1.5. Схема образования нерастворимых частиц $BaSO_4$ в переходном слое на границе раздела двух жидких сред, фазы 1 и фазы 2: фаза 1 – водная, основной компонент фазы 1 – H_2O ; фаза 2 – в основном состоит из ТГФ.

Присутствие в фазе 2 воды (H_2O) как примесного компонента обозначено курсивом.

Как показано на рис. 1.5, органический растворитель (ТГФ) уже содержал определенное количество воды и заданную концентрацию нитрата бария. На первый взгляд, реакция образования нерастворимых частиц $BaSO_4$ выглядит просто:



Однако написанная таким образом реакция (7) не учитывает многих существенных подробностей, которые могут влиять на процесс образования наночастиц. Процесс рождения наночастицы в системе двух частично смешивающихся жидкостей – это далекий от равновесия процесс пересольватации ионов, при котором нерастворимые молекулы $BaSO_4$ образуются в переходном слое, где относительное соотношение воды к ТГФ является функцией

координаты, перпендикулярной границе раздела, и меняется от точки к точке, причем изначально катион и анион находятся в разных фазах (рис. 1.5).

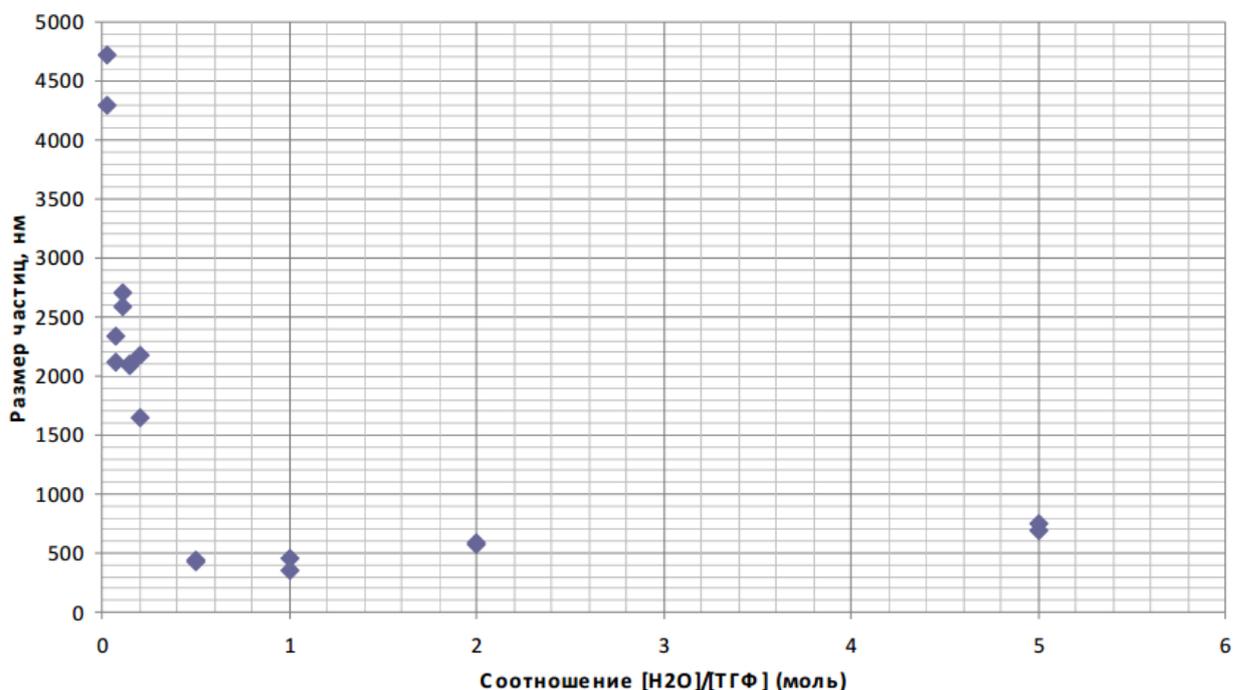


Рис. 1.6. Зависимость диаметра образующихся наночастиц BaSO₄, от объемного соотношения H₂O/ТГФ в смешанной фазе ТГФ + H₂O до введения Na₂SO₄ в систему

На рис. 1.6 представлена зависимость диаметра образующихся наночастиц от соотношения H₂O/ТГФ в смешанной фазе ТГФ–H₂O. Как следует из рис. 1.6, увеличение доли воды в смеси, содержащей малополярный ТГФ, приводит к более чем десятикратному уменьшению диаметра рождающихся наночастиц.

По оси абсцисс на рис. 1.6 отложено отношение доли воды к доле ТГФ, что фактически отражает рост полярности среды при увеличении содержания воды в смешанном растворителе. Поэтому неудивительно, что число молекул BaSO₄ в наночастице падает с ростом полярности среды: уменьшение агрегации в соответствии с ниже приведенным уравнением:



Равновесие этого процесса сдвинуто влево в сторону диссоциации агрегатов тем более, чем более полярной является среда переходного слоя (рис. 1.5), т.е. где соотношение $H_2O/ТГФ$ выше.

Если соприкасаются две несмешивающиеся жидкости и соблюдаются условия равновесия контактирующих фаз, характеристиками такой двухфазной системы служит межфазное натяжение и потенциал на границе раздела фаз. Они фактически отражают разницу в межмолекулярном взаимодействии различных типов молекул, из которых состоят соприкасающиеся фазы. Граница раздела несмешивающихся жидкостей может служить местом образования новой фазы[11]. В качестве примера можно привести образование на границе раздела толуола (с растворенным дитиокарбаматом свинца) и воды (с растворенным Na_2S) редких пирамидальных кристаллов PbS с гранями $\{113\}$ и базальной плоскостью $\{002\}$. Обычно же встречаются кристаллы с гранями $\{100\}$ или $\{111\}$. Образующиеся на межфазной границе микропирамиды в основном монодисперсны и самопроизвольно образуют монослой, имеющий вид бледно-серого осадка. Поскольку считается, что при росте кристаллов в условиях, близких к равновесным, доминирует образование граней с наименьшей поверхностной энергией, появление такой необычной модификации, как $\{113\}$, свидетельствует о существовании на межфазной границе специальных условий, отличных от обычных. Диссипативные процессы, возникающие при массопереносе между фазами[18]. Градиент химических потенциалов вызывает массоперенос между фазами, и на границе раздела жидких фаз возникает процесс, связанный с выравниванием этих величин, что приводит к поверхностному течению жидкости. В ходе развития процесса смешения возникают конвективные ячейки Бернара, которые представляют собой квазизамкнутые конвективные состояния, которые разбивают пространство переходного слоя на конвективные ячейки за счет блокирующего эффекта тангенциально направленных потоков. Важно отметить, что упомянутые гидродинамические процессы определяются, в первую очередь, свободной энергией смешения жидкостей, пока доля растворенных молекул

невелика по сравнению с долей молекул растворителей, участвующих в процессе смешения. Однако, как было показано Бассо и Рарби, даже граница жидкость/газ может быть структурирована потоком молекул растворителя, устремленных в газовые фазы через межфазный слой[18].

Использование диссипативных структур в качестве микрореакторов с ограниченным объемом. Речь идет об еще одном важном инструменте для синтеза нано-и микрочастиц с возможностью управлять их размерами. Более того, инструмент этот весьма своеобразный: он использует явление самоорганизации гидродинамического потока в условиях, далеких от равновесия, т.е. в области границы раздела фаз и вблизи нее. Возможно, что размер нано-или микрочастиц определяется количеством материала прекурсора будущей наночастицы, который способна вместить такая конвективная ячейка. В каком-то смысле физические параметры образующихся наночастиц представляют собой память о событиях в переходном слое границе двух жидкостей, где происходил процесс их рождения. Понимание гидродинамических процессов, протекающих в диссипативных структурах и сопряженных с массопереносом перпендикулярно «стенкам» конвективной ячейки, до сих пор является предметом дискуссий и у исследователей турбулентных процессов, и у специалистов по синергетике[11].

Сверхкритический флюид (СКФ) – состояние вещества, которое возникает при нагреве тела до критической точки, характеризуемой температурой и давлением для каждого вещества, при которых плотность и его химический потенциал в газовой и жидкой фазах сравниваются. Образующаяся фаза – промежуточная между жидкостью и газом. Такое строение приводит к ряду особенностей, привлекательных для изготовления использования наноразмерных объектов.

СКФ, как и традиционные жидкости, обладают растворяющей способностью. За счет высокой сжимаемости эту способность СКФ можно изменять, варьируя температуру и давление. Для СКФ характерны высокие проникающие способности и газоподобные коэффициенты диффузии, низкая

вязкость. В СКФ отсутствует межфазное натяжение, поскольку нет границы раздела жидкость-газ, а натяжение между СКФ и поверхностями твердых тел мало. Дополнительным преимуществом при замене жидкостей на СКФ при синтезе нанообъектов может стать возможность использования вещества, в нормальных условиях являющегося газом. Избавление от растворителя осуществляется сбросом давления, и специальной очистки продукта не требуется.

Метод получения нанодисперсных материалов в плазме импульсного дугового разряда. При этом методе исходное вещество генерируется в основном в паровой фазе с последующим переводом в плазменное состояние в результате эрозии электродов сильноточных дуговых разрядов. Эти разряды могут иметь практически любую электрическую мощность, что открывает огромные возможности получения достаточно плотных моноплазм (плазм твердых элементарных веществ). При проведении таких процессов в высоком вакууме открываются большие возможности как для прямой конденсации из моноплазм (в потоке или на поверхности) с высокой скоростью, так и для прямого синтеза сложных веществ непосредственно из элементов (моноплазм). В этом случае химические реакции весьма интенсивны, так как степень ионизации плазмы очень высока (до 100%). Этим методом могут быть синтезированы различные сплавы, окислы, нитриды, карбиды и др. Чистота процесса определяется достижимой степенью разрежения (не требуется какая-либо вспомогательная среда), а скорость конденсации может быть очень большой, возрастая пропорционально электрической мощности разряда. Кроме того, вакуумная дуга является одним из самых эффективных источников ионов испаряемого металла, что создает возможность дальнейшего повышения степени ионизации плазменного потока за счет ионизации паровой компоненты. При достижении достаточного энергосодержания плазменного потока процесс испарения металла (катода) в дуговом разряде низкого давления носит двухстадийный характер: первоначально материал катода разбрыз-

гивается в жидкой фазе в катодном пятне, а затем подвергается полному испарению в пароплазменном потоке. Кроме того, благодаря смешению паров металла с потоком ионизированного несущего газа происходит перегрев паров, что препятствует преждевременной конденсации паров и вызывает диссоциацию уже образовавшихся кластеров. Целью настоящей работы является разработка и исследование метода, включающего как получение высококачественных наночастиц размером менее 10 нм и дисперсией 1.2, так и нанесение плотноупакованного, в том числе монослойного, покрытия из таких частиц на подложку.

1.6 Постановка задач исследования

Проведенный анализ литературы свидетельствует, что, несмотря на внушительный объем исследований, посвященных вопросам изготовления и аттестации материалов на основе нитрида кремния, остается малоизученной специфика получения материалов технологией искрового плазменного спекания с высоким содержанием оксидных добавок в составе шихты. Исследованию особенностей структуры и механических свойств керамических материалов на основе нитрида кремния, полученных методом SPS посвящено внушительное количество работ. Однако, имеющиеся литературные данные не позволяют построить целостную картину описания влияния значительного количества оксидных добавок на структуру и свойства нитрида кремния, полученного искровым плазменным спеканием. Особенности механических свойств и кинетика структурообразования в процессе искрового плазменного спекания в диапазоне температур 1550-1650 °С в настоящее время являются предметом интенсивных дискуссий. Управление параметрами микроструктуры и понимание процессов формирования различных типов структур позволит разработать научные основы технологии для производства керамики на основе нитрида кремния с необходимым уровнем механических свойств.

Цель работы – исследование специфики получения керамических материалов на основе нитрида кремния технологией искрового плазменного спекания с высоким содержанием оксидных добавок.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

1. Разработка технологии получения керамики на основе нитрида кремния с добавлением оксидов Al_2O_3 -MgO, полученной искровым плазменным спеканием.
2. Определение закономерностей изменения фазового состава и структуры (тип фаз, тип кристаллической решетки, параметры элементарной ячейки различных кристаллических структур, размер и фор-

ма структурных составляющих) синтезированных керамических образцов в зависимости от метода получения.

3. Исследование механических свойств синтезированных керамических образцов различного состава с определением следующих количественных характеристик: предел прочности на трехточечный изгиб, трещиностойкость, микротвердость.

ГЛАВА 2. ТЕХНОЛОГИЯ ИЗГОТОВЛЕНИЯ ОБРАЗЦОВ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1 Получение керамики на основе Si_3N_4 методом искрового плазменного спекания

Производство керамических материалов на основе нитрида кремния представляет значительный интерес в рамках отечественной промышленности и индустрии. В то же время весьма остро стоит вопрос разработки относительно экономичных и эффективных методов производства, подразумевающих оптимизацию технологического процесса, выбор типа и количества спекающих добавок и т.д. В этой связи наиболее перспективными являются системы спекающих оксидной добавки $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$. Состав шихты (тип оксидной добавки, процентное соотношение матрица - спекающая добавка) были подобраны на основании литературных данных [1-35]. Так, подавляющее большинство ведущих зарубежных и отечественных исследований свидетельствуют о том, что наиболее приемлемым и целесообразным с точки зрения технологического производства является применение оксидных добавок в массовом содержании не более 15% .

Первоначально была проведена аттестация порошков на основе нитрида кремния. Для исследования морфологии, размера и формы частиц исходного порошка нитрида кремния были использованы оптические микроскопы Olympus GX51 и Olympus GX71. Для более детального изучения морфологии и формы частиц порошка использовался просвечивающий электронный микроскоп JEM-2100, фирмы JEOL.

В качестве исходного сырья для получения керамического материала был использован коммерческий порошок нитрида кремния $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ (содержание α -фазы более 90%) производства Германии марки Stark, Grade M11, (размер частиц 600 нм, узкое распределение частиц по размеру, площадь поверхности частиц 12-15 $\text{m}^2/\text{г}$). Кроме того, в состав шихты с целью обра-

зования связки входил порошок наноразмерный порошок Al_2O_3 (A16 SG, размер частиц 600 нм).

Сырьем для получения MgO служил гексагидрат нитрата магния $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Возможно получение данного сырья как путем выщелачивания гексагидрата нитрата магния из серпентинита ($\text{Mg}_6[\text{Si}_4\text{O}_{10}][\text{OH}]_8$), так и приобретением готового продукта.

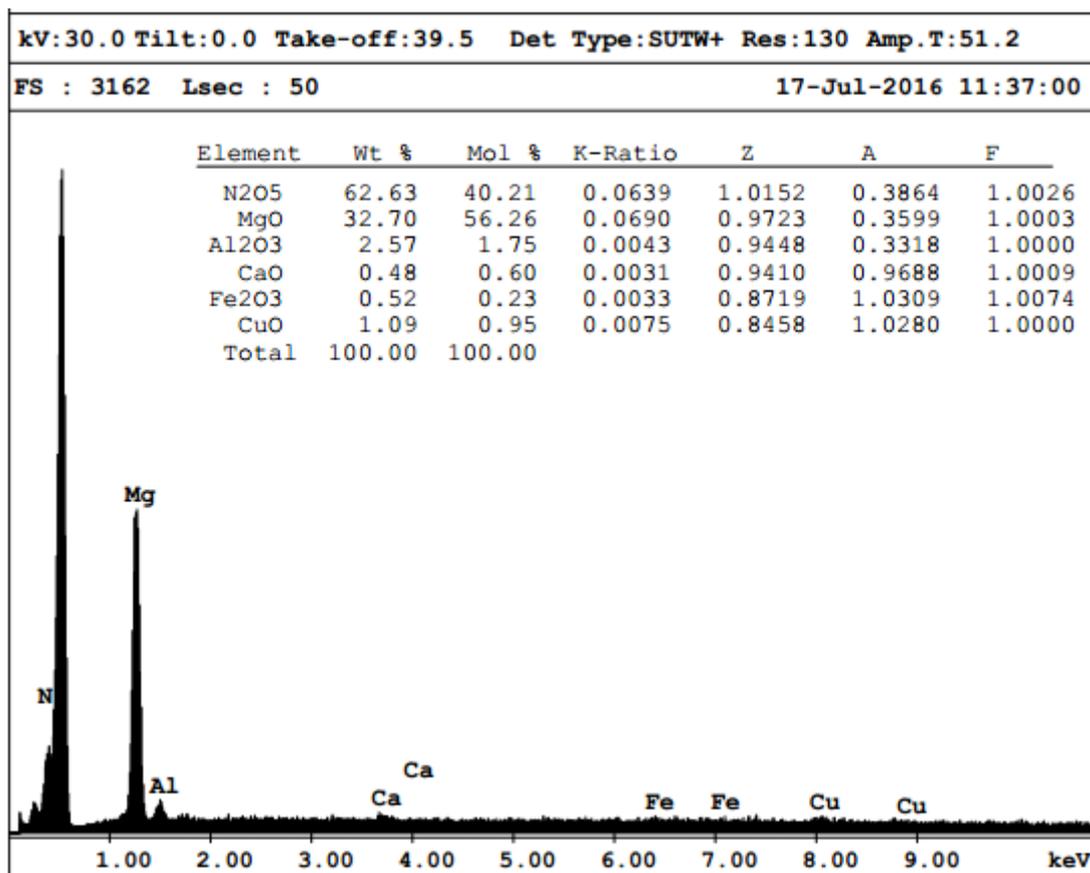
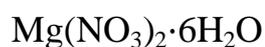
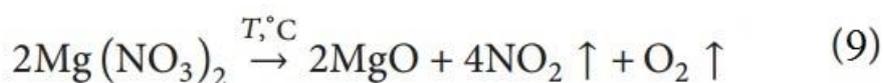


Рис.2. EDAX анализ состава гексагидрата нитрата магния



$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ легко разложился в высокотемпературных (Т) областях плазмы и перешел в частицы MgO благодаря скоростному прокаливанию:



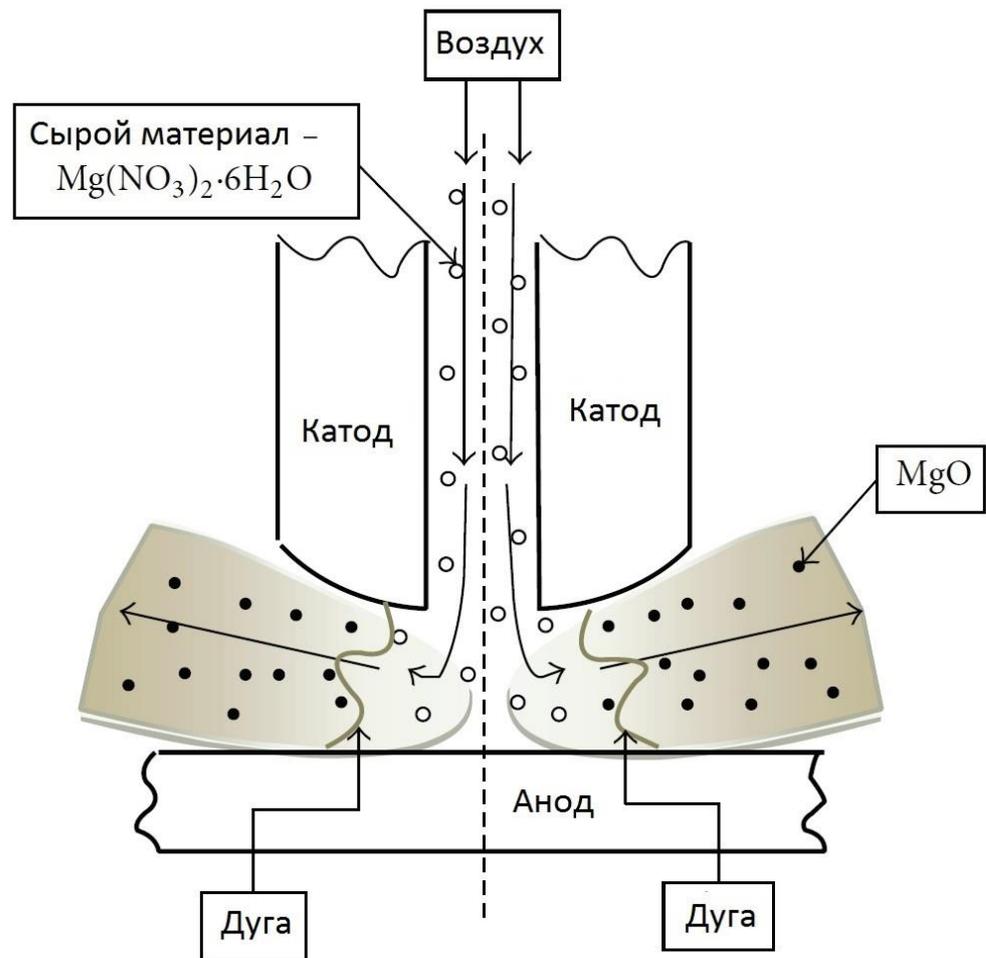


Рис.2.1. Схематическое изображение нового температурного плазматрона постоянного тока

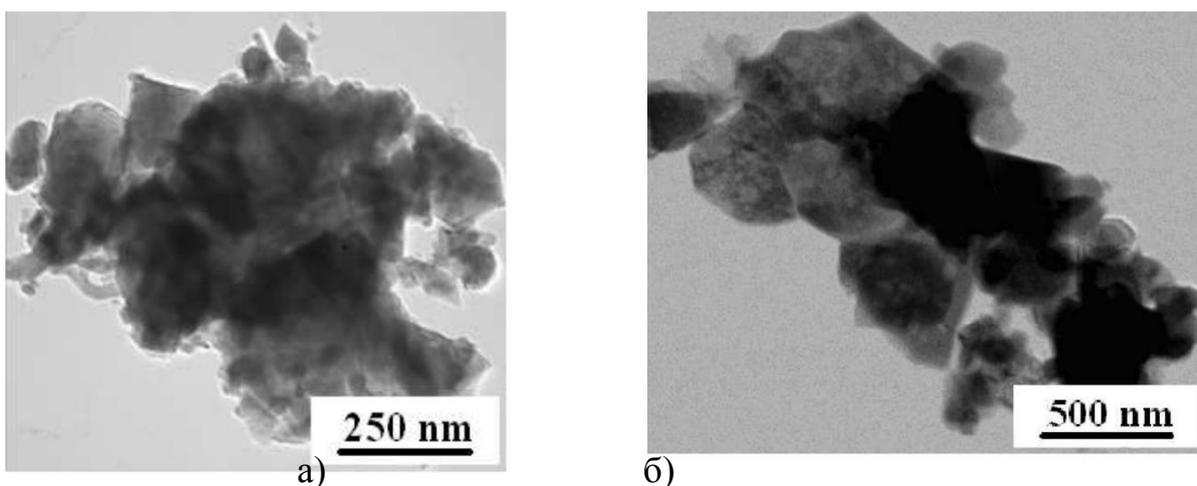


Рисунок 2.2 – Структура исходных порошков а) коммерческий нитрид кремния б) синтезированный оксид магния [68].

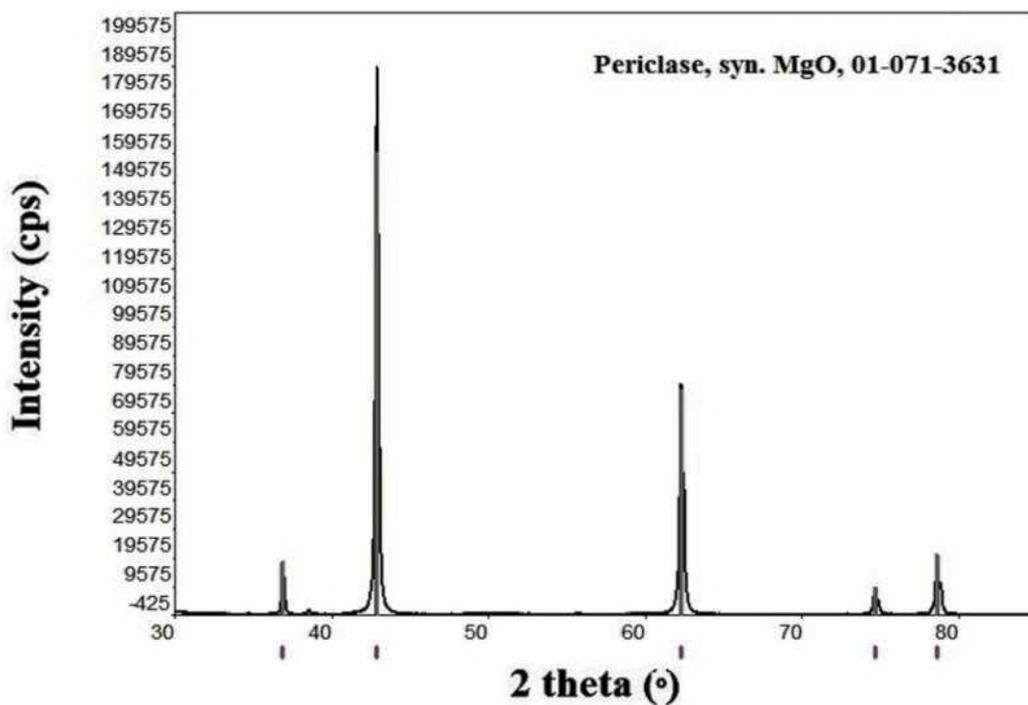


Рисунок 2.3 – РСА синтезированного оксида магния [68].

Порошки смешивались в дисковой мельнице Retsch RS-220-230B. Время приготовления смесей составляло 20 минут. Скорость перемешивания 250 об/мин.

Состав шихты и режимы изготовления керамических материалов на основе нитрида кремния с использованием метода искрового плазменного спекания приведены в Таблице 2. Спекание проводилось при температурах 1550°C и 1650°C в установке, предназначенной для искрового плазменного спекания Dr. Sinter 2050. Рабочее давление составило 50 МПа, время выдержки было равным 5 мин. Спекание осуществлялось в графитовых пресс-формах.

Финальная стадия заключалась в механической шлифовке образцов с помощью шлифовально-полировального комплекса Struers TegraPol-31 на диске с алмазными шестигранниками MD Piano 1200.

Таблица 2 – Исходный состав шихты.

T, °C	Si ₃ N ₄ , мас.%	Al ₂ O ₃ , мас.%	MgO, мас.%
1550	92	6	2
1650	92	6	2

2.2 Рентгеноструктурный и рентгенофазовый анализ

Для рентгеноструктурного анализа использовался дифрактометр фирмы «Rigaku». Съемка проводилась с использованием излучения CuK α в диапазоне углов от 5 до 120°.

2.3 Растровая электронная микроскопия

Для исследования микроструктуры полученной конструкционной керамики использовались растровые электронные микроскопы Quanta 200 3D и Quanta 600, оснащенные приставкой энергодисперсионного анализа фирмы EDAX. Съемка велась в режиме обратно рассеянных электронов.

2.4 Просвечивающая электронная микроскопия

Для наблюдения тонкой структуры использовался просвечивающий электронный микроскоп JEM-2100 с ускоряющим напряжением 200 кВ и оснащенный приставкой для локального химического анализа. Образцы для исследования структуры методом просвечивающей электронной микроскопии подготавливали механической полировкой на шлифовальной бумаге с уменьшением ее зернистости с последующей полировкой с использованием суспензии OP-S. Из шлифованного образца методом ионного травления была изготовлена тонкая фольга. Утоненные фольги помещались под ионную пушку «Ion Milling model 1010» фирмы «Fischione», где осуществлялась финальная полировка фольги ионным пучком. До образования отверстия, начальный угол полировки составлял 11°. После образец выставлялся на угол 9° на 20 мин.

2.5 Механические испытания

2.5.1 Одноосное сжатие

Испытания на одноосное сжатие проводились на универсальной гидравлической испытательной машине для статических испытаний Instron Satec LX300 в диапазоне температур 20-500 °С в соответствии с ГОСТ 8462-85. Исследуемые образцы имели форму параллелепипеда и размеры 9,6x9,6x5,6 мм. Для получения достоверных результатов испытывалось не менее трех образцов на точку. Предел прочности был рассчитан по формуле:

$$\sigma_c = \frac{P}{F} \quad (9)$$

где σ_c – предел прочности, P – максимальная нагрузка, F – площадь поперечного сечения. С помощью программного пакета SigmaPlot 11 были построены диаграммы истинных напряжений в координатах $\sigma_c(\varepsilon)$.

2.5.2 Трехточечный изгиб

Испытания на трехточечный изгиб проводились на универсальной гидравлической испытательной машине для статических испытаний, Satec LX300, Instron. Исследуемые образцы имели форму параллелепипеда и размеры 9,6x9,6x5,6 мм. Испытания проводились в диапазоне температур 20-500 °С согласно ГОСТ 8462-85. Расстояние между опорами 30 мм. Предел прочности на трехточечный изгиб вычислялся по формуле:

$$\sigma_B = \frac{3Pl}{2bh} \quad (10)$$

где σ_B – предел прочности при трехточечном изгибе, P – максимальная нагрузка, l – расстояние между осями опор, b – ширина образца, h – высота образца.

2.5.3 Двухосное сжатие

Для определения предела прочности на двухосное сжатие использовалась методика «Шар на трех шарах». Испытания были проведены согласно ASTM F 394. Данная методика является сравнительно новой в области двухосных испытаний хрупких керамических материалов. Испытания проводились при комнатной температуре.

2.5.4 Микротвердость

Для оценки микротвердости исследуемой керамики были проведены испытания методом Виккерса и Кнупа согласно ГОСТ 2999-75. Измерение микротвердости производилось по формулам:

$$HV = 1,854 \frac{P}{d^2} \quad (11)$$

$$HK = 1,423 \frac{P}{d^2} \quad (12)$$

здесь HV и HK -микротвердость Виккерса и Кнупу, P - нагрузка на индентор, d - среднее арифметическое длин диагоналей (от угла до угла) ромбического отпечатка; для микротвердости по шкале Кнупа, d -длина большей диагонали. Для метода Виккерса применялась стандартная нагрузка величи-

ной 0,5 кг, тогда как для метода Кнупа применялась нагрузка величиной 2,5 кг в связи с тем, что при более низких нагрузках отпечаток индентора был трудно различим. Исследования проводились с помощью микротвердомера «Kuntz and Creek» Mücke и автоматического микротвердомера марки DM 8 производства фирмы «AFFRI». Снимки полученных отпечатков производились с помощью оптического микроскопа Keyence VHX-500. Пробоподготовка образцов для измерения микротвердости была аналогична подготовке образцов для исследований структуры.

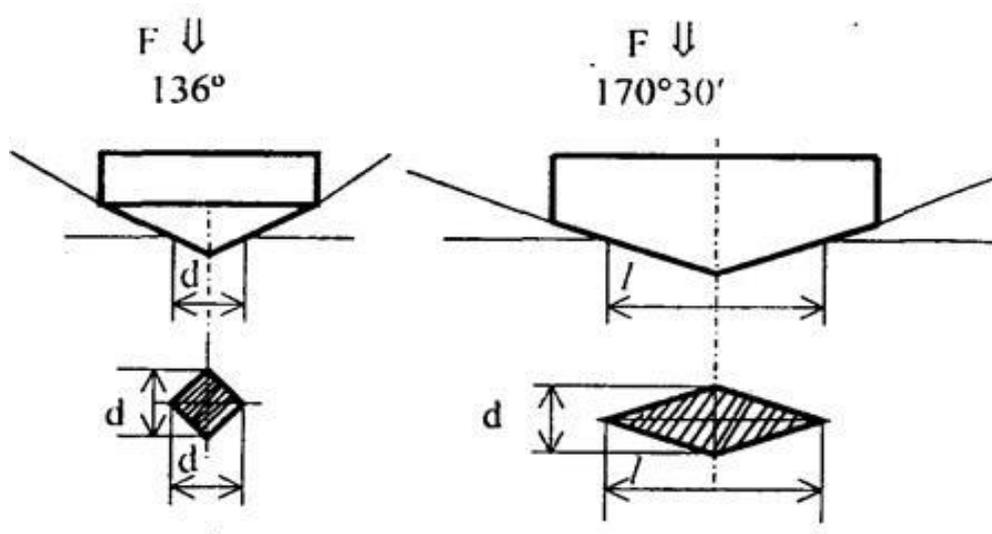


Рисунок 2.4 – Принципиальная схема и отпечатки индентора а)Виккерса б) Кнупа.

2.5.5 Ударная вязкость

Для исследования ударной вязкости использовался маятниковый копер SI-1M фирмы Instron. Образцы представляли собой параллелепипеды с плоскопараллельными гранями и размерами. Испытания проводились при комнатной температуре. Испытания проводились согласно ГОСТ 473.11-81. Ударная вязкость была рассчитана по формуле:

$$KC = \frac{A}{F} \quad (12)$$

где KC -ударная вязкость, A -работа, затраченная на разрушение образца, F -площадь поперечного сечения образца.

2.6 Пикнометрический анализ

Плотность полученных спеченных образцов была определена методом гелиевой пикнометрии с помощью пикнометра Ассурус II 1340.

2.7 Ртутная порозиметрия

Плотность, размер и распределение открытых пор по размерам образцов спеченной керамики были определены методом ртутной порозиметрии с помощью ртутного порозиметра Auto Pore IV 9500.

ГЛАВА 3. ИССЛЕДОВАНИЕ И ОБСУЖДЕНИЕ СТРУКТУРЫ И ФАЗОВОГО СОСТАВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ С ДОБАВЛЕНИЕМ Al_2O_3 -MgO

3.1 Изучение микроструктуры керамики на основе нитрида кремния, полученной методом искрового плазменного спекания

В основе процесса искрового плазменного спекания лежит модифицированный метод горячего прессования, при котором электрический ток пропускается непосредственно через пресс-форму и прессуемую заготовку, а не через внешний нагреватель. С помощью импульсного электротока и т.н. «эффекта плазмы искрового разряда» («spark plasma effect») достигается очень быстрый нагрев и исключительно малая продолжительность рабочего цикла. Это позволяет подавить рост зерна и получить равновесное состояние, что открывает возможности для создания новых материалов с ранее недоступными композициями и свойствами, материалов с субмикронным или наномасштабным зерном, а также композитных материалов с уникальными или необычными свойствами [79].

Структура керамики на основе нитрида кремния, полученной методом SPS, зависит, главным образом, от типа и количества спекающих добавок и от параметров технологического процесса (давление, температура нагрева, время выдержки и т.д.). В частности, как правило, с целью повышения пока-

зателя теплопроводности в качестве добавки используют небольшое количество углеродных нанотрубок, сгруппированных, главным образом, по границам зерен, что, ожидаемо, ведет к повышению пористости конечного материала. Зачастую, технология свободного спекания за счет продолжительного времени выдержки приводит к формированию вытянутых зерен β -типа и субмикронной структуры.

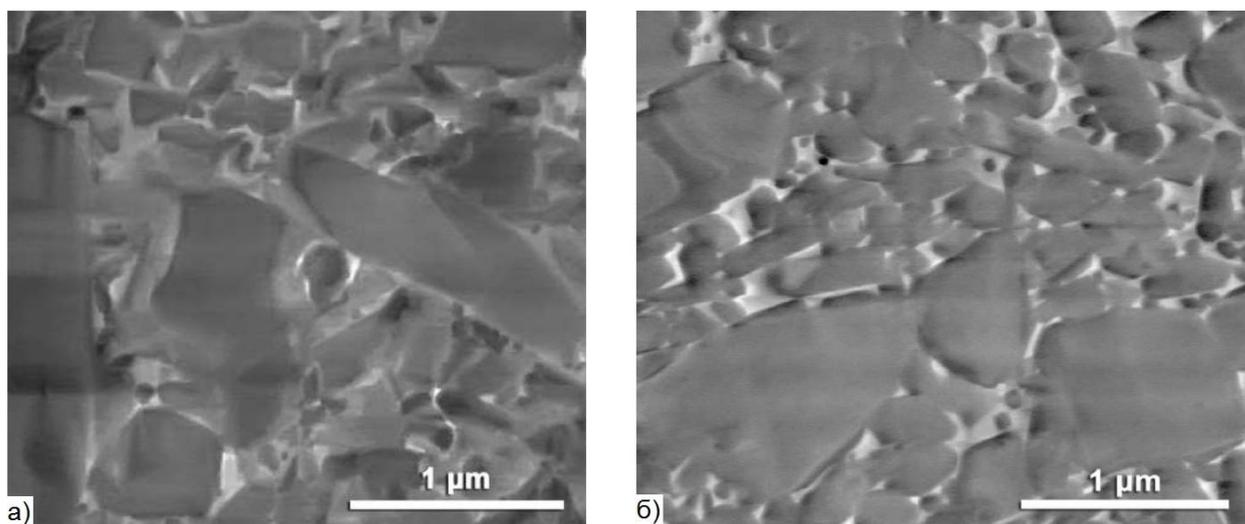


Рис. 3. микроструктура керамики на основе нитрида кремния, с добавлением оксидов магния и алюминия, полученной методом искрового плазменного спекания при температурах а) 1550°C б) 1650°C.

Структура материала системы типа Al_2O_3 -MgO представлена структурными составляющими размером от 400 до 830 нм (средний размер 615 нм) для материала, спеченного при температуре 1550°C, и 508-850 нм (средний размер 679 нм) для материала, изготовленного при 1650°C. Очевидно, что более высокая температура спекания способствует протеканию рекристаллизационных процессов, ведущих к незамедлительному росту зерна. Различия плотности рассматриваемых материалов были незначительны (3,13 г/см³ и 3,14 г/см³ для 1550°C и 1650°C, соответственно).

3.2 Исследование фазового состава керамики на основе нитрида кремния, полученной методом искрового плазменного спекания

Основной характерной особенностью материалов на основе нитрида кремния, полученных искровым плазменным спеканием, является то, что фазовый состав данных материалов представлен двумя модификациями α - Si_3N_4 и β - Si_3N_4 . Так, в частности, материалы на основе нитрида кремния с добавками системы Al_2O_3 - MgO , спеченные при температуре 1550°C характеризуются наличием α -модификации нитрида кремния как доминирующей фазы и небольшим содержанием β - Si_3N_4 . Напротив, повышение температуры спекания до 1650°C системы Al_2O_3 - MgO ведет к формированию материала на основе β - Si_3N_4 с несущественным содержанием α - Si_3N_4 . Характеристики полученных фаз приведены в Таблице 3.

Основной фазой для керамики, спеченной при 1550°C с добавлением Al_2O_3 - MgO , был нитрид кремния α - Si_3N_4 , наблюдалась также и β -модификация, о чем свидетельствует соответствующая рентгенограмма, представленная на рис.3.8. Характеристики полученных фаз приведены в Таблице 3.3. В свою очередь, спекание того же состава шихты с добавлением Al_2O_3 - MgO при температуре 1650°C приводило к получению керамического материала, основной фазой которого был β - Si_3N_4 , с небольшим количеством α - Si_3N_4 -модификации (рис.3.9).

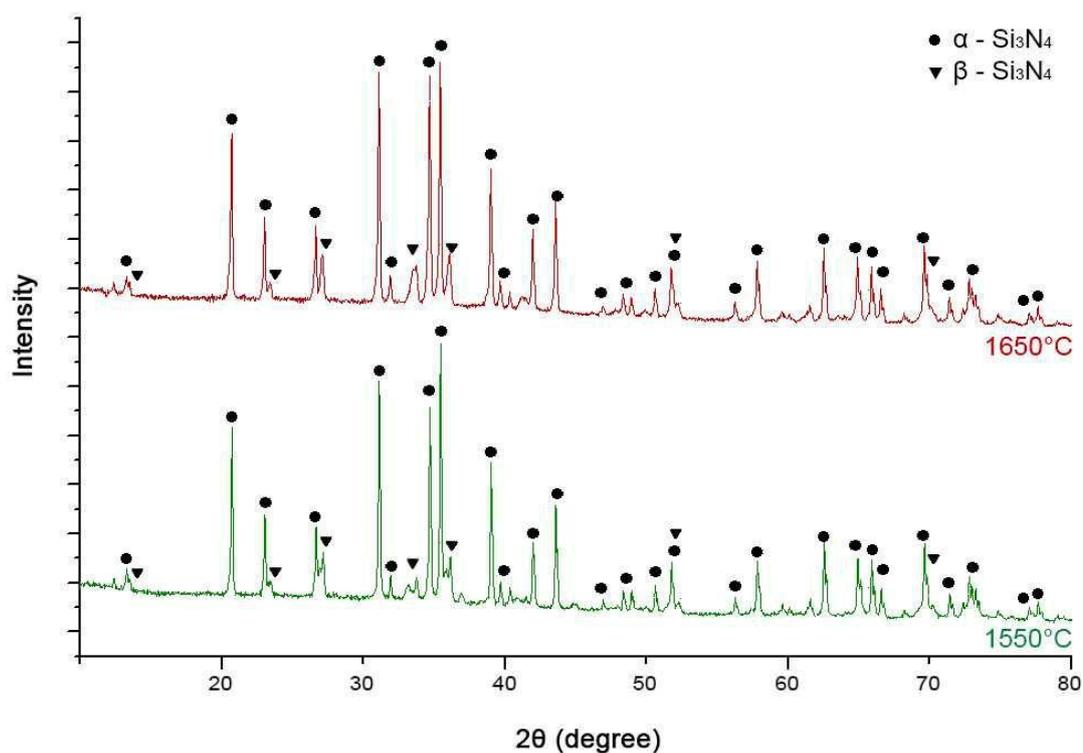


Рис. 3.1. – Результаты РСА керамических материалов на основе нитрида кремния, с добавлением оксидов магния и алюминия, полученных методом искрового плазменного спекания при 1650°C (верхняя рентгенограмма) и 1550 °С (нижняя рентгенограмма).

Таблица 3 –Характеристика фаз керамических материалов на основе нитрида кремния, с добавлением оксидов иттрия и алюминия, полученных методом искрового плазменного спекания при 1650°C и 1550°C.

		Постоянная решетки, Å	
		a	c
β -Si ₃ N ₄	P6 ₃ (173)	7.629	2.927
α -Si ₃ N ₄	P31c (159)	7.753	5.624

ГЛАВА 4. ИССЛЕДОВАНИЕ И ОБСУЖДЕНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ С ДОБАВЛЕНИЕМ Al_2O_3 - MgO

В данной главе представлены особенности механических свойств керамических материалов на основе нитрида кремния искровым плазменным спеканием. Измерены такие характеристики, как предел прочности на изгиб, трещиностойкость.

Анализируя результаты механических испытаний образцов, синтезированных методом искрового плазменного спекания, представленные в Таблице 4, следует отметить, что прочностные свойства материалов, изготовленных данным методом, сопоставимы по величине с аналогичными свойствами спеченных без давления керамических материалов на основе нитрида кремния. В частности, сравнительно близкие показатели предела прочности на изгиб наблюдались для материалов на основе нитрида кремния с добавлением оксидов системы Al_2O_3 - MgO , спеченных при обеих температурах. А именно, незначительное снижение предела прочности на трехточечный изгиб 242 МПа для материала, синтезированного при температуре 1650°C, предположительно связано с описанным ранее ростом размера зерна ввиду интенсификации процесса рекристаллизации. Как известно, дулексная структура с вытянутыми зернами считается предпочтительной с точки зрения повышения механических свойств данного типа керамических материалов. В частности, известно, что данный тип структуры способствует повышению показателя трещиностойкости ввиду того, что в материале со структурой, состоящей из равноосных зерен распространение критической трещины происходит предпочтительно по границам зерен, в то время как удлиненные более крупные зерна β -фракции способствуют замедлению распространения трещины. Аналогичная зависимость наблюдается и для показателя трещиностойкости исследуемых керамических материалов на основе нитрида кремния. Именно, керамические материалы на основе нитрида кремния с добавками типа Al_2O_3 -

MgO, синтезированные как при температуре 1550°C, так и при температуре 1650°C, характеризовались сходными показателями трещиностойкости 3,00 МПа·м^{1/2} и 2,82 МПа·м^{1/2}, соответственно (Таблица 4).

Таблица 4 – Механические свойства полученных искровым плазменным спеканием керамических материалов на основе нитрида кремния.

Состав	σ _B , МПа		HV _{0.3}		ρ, г/см ³		K _{1c} , МПа·м ^{1/2}	
	1550	1650	1550	1650	1550	1650	1550	1650
Al ₂ O ₃ -MgO	344	242	1957	1985	3,25	3,14	3	2,82

Микротвердость полученного при 1550°C керамического материала на основе нитрида кремния с добавлением Al₂O₃-MgO составила 1957 HV_{0.3}, в то же время микротвердость керамического материала, полученного при 1650°C, составила 1985 HV_{0.3}, как показано в Таблице 4.

Заключение

1. Структура материала системы типа $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ представлена частицами размером от 400 до 830 нм (средний размер 615 нм) для материала, спеченного при температуре 1550°C , и 500-850 нм (средний размер 675 нм) для материала, изготовленного при 1650°C .
2. Материалы на основе нитрида кремния с добавками системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$, спеченные при температуре 1550°C характеризуются наличием α -модификации нитрида кремния как доминирующей фазы. Повышение температуры спекания до 1650°C системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ ведет к формированию материала на основе $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$.
3. Было обнаружено, что предел прочности на трехточечный изгиб и трещиностойкость для рассматриваемого материала, полученного искровым плазменным спеканием при температурах 1550°C и 1650°C равняются соответственно 344 и 242 МПа, 3 и $2.82 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$. Микротвердость полученного при 1550°C керамического материала на основе нитрида кремния с добавлением $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO}$ составила $1957 \text{ HV}_{0.3}$, в то же время микротвердость керамического материала, полученного при 1650°C , составила $1985 \text{ HV}_{0.3}$.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Третьяков Ю.Д. Керамика в настоящем прошлом и будущем / Третьяков Ю.Д. // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – № 6. – 53- 59 с.
2. Матренин, С.В. Техническая керамика. Учебное пособие. / С.В. Матренин, А.И. Слосман // Т.: Изд-во ТПУ, – 2004. – 75 с.
3. Курская И.Н., Рудыкина В.Н., Келина И.Ю., Шаталин А.С., Шеянов В.Ю., Шамшетдинов К.Б., Ганичев А.И. Способ получения оболочки антенного обтекателя из реакционно-связанного нитрида кремния // Патент Российской Федерации № 2453520. 2012, Бюл. № 17. – 8 с.
4. Krichkovskaya, L.V. Study of burn action emulsion cosmetic product / L.V. Krichkovskaya, V.S. Marchenko, A.P. Belinskaya // Visnyk NTU «KhPI», – 2014. – vol. 28. – p. 1071.
5. Meléndez-Martínez, J. Creep of silicon nitride / J. Meléndez-Martínez, A. Domínguez-Rodríguez // Progress in Materials Science, – 2004. – vol. 49. – p. 9–107.
6. Nishimura, T. Fabrication of silicon nitride nanoceramics - Powder preparation and sintering: A review / T. Nishimura, X. Xu, K. Kimoto, N. Hirosaki, H. Tanaka // Science and Technology of Advanced Materials, – 2007. – vol. 8. – p. 635–643.
7. Rilley, F.L. Silicon nitride ceramics and related materials / F.L. Rilley // J. Am. ceramic Soc., – 2000. – vol. 83. – p. 245–265.
8. Berroth, K. Silicon nitride ceramics for product and process innovations / K. Berroth // Adv. Sci. Tech., – 2005. – vol. 65. – p. 70–77.
9. Munz, D. Ceramics: mechanical properties, failure behavior, materials selection / D. Munz, T. Fett // Springer, – 1999. – p. 298.
10. Berroth, K. Siliconre nitride for foundary application / Berroth K., Prescher T., Schubert J. // 3 rd Drache-Seminar Casting Techniques, May 09-11.

11. Зубченко, А.С. Марочник сталей и сплавов 2-е издание доп. и испр. / А.С. Зубченко // М.: Машиностроение, – 2003. – 784 с.
12. Балкевич, В.Л. Техническая керамика / В.Л. Балкевич // Стройиздат – 1984. – 256 с.
13. Kerkwijk, B. Zirconia-Alumina Ceramic Composites with Extremely High Wear Resistance / B. Kerkwijk, E. Mulder, H. Verweij // Advanced Engineering Materials, – 1999. – vol. 1. – № 1. – p. 69–71.
14. Андриевский, Р.А. Нитрид кремния – синтез и свойства / Р.А. Андриевский // Успехи химии, – 1995. – том 64. – № 4. – 311–329 с.
15. Vocanegra-Bernal, M. Dense and near-net-shape fabrication of Si₃N₄ ceramics / M. Vocanegra-Bernal, B. Matovic // Materials Science and Engineering: A, – 2009. – vol. 500. – № 1-2 – p. 130–149.
16. <http://aviakvitok.kiev.ua/rus/news-read/6458>
17. http://www.proatom.ru/files/as24_20_36.pdf
18. <http://www.salut.ru/ViewTopic.php?Id=755>
19. <http://epsi-highpressure.com/ru/products/hot-isostatic-presses/>
20. <http://www.ruscastings.ru/files/file406.pdf>
21. Vanmeensel, K. Spark Plasma Sintering of Nanometer Size Composites ZrO₂-Al₂O₃-TiC_{0.5}N_{0.5} / K. Vanmeensel, S.Y. Kandukuri, J. Hennicke, G. Anné, D. Jiang // EMRS, September 6-10, 2004, Poland.
22. Basu, B. Development of Nanocrystalline Wear-Resistant Y-TZP Ceramics / B. Basu, J.H. Lee, D.-Y. Kim // Journal of the American Ceramic Society, – 2004. – vol. 87. – № 9. – p. 1771- 1774.
23. Красильников, В.В. Исследование структуры керамики на основе Si₃N₄ с добавками Al₂O₃ и Y₂O₃ / В.В. Красильников, В.В. Сирота, А.С. Иванов, Л.Н. Козлова, О.А. Лукьянова, В.В. Иванисенко // Стекло и керамика, – 2014. – № 1. – 17-19 с.

24. Klemm, H. Silicon Nitride for High-Temperature Applications / H. Klemm // J. Am. Ceram. Soc., – 2010. – vol. 93. – № 6. – p. 1501–1522.
25. Yao D., The effect of fabrication parameters on the mechanical properties of sintered reaction bonded porous Si₃N₄ ceramics / D. Yao, Y. Xia, K. Zuo, D. Jiang, J. Günster, Y. Zeng, J. Heinrich // Journal of the European Ceramic Society, – 2014. – vol. 34. – p. 3461–3467.
26. Hirao K., Processing Strategy for Producing Highly Anisotropic Silicon Nitride / K. Hirao, M. Ohashi, M. Brito, S. Kanzaki // J. Am. Ceram. Soc., – 1995. – vol. 78. – p. 1687–90.
27. Rutkowski, P. The influence of the grapheme additive on mechanical properties and wear of hot-pressed Si₃N₄ matrix composites / P. Rutkowski, L. Stobierski, D. Zientara, L. Jaworska, P. Klimczyk, M. Urbanik // J. Eur. Ceram. Soc., – 2015. – vol. 35. – № 1. – p. 87–94.
28. Yao, D. The effect of a fabrication parameters on the mechanical properties of sintered reaction bonded porous Si₃N₄ ceramics / D. Yao, Y. Xia, K. Zuo, D. Jiang, J. Günster, Y. Zeng, J. Heinrich // J. Eur. Ceram. Soc., – 2014. – vol. 34. – № 15. – p. 3461–3467.
29. Tatarko, P. Characterization of rare-earth doped Si₃N₄/SiC micro/nanocomposites / P. Tatarko, Š. Lojanová, J. Dusza, P. Šajgalík // Processing and Application of Ceramics, – 2010. – vol. 4. – № 1. – p. 25–32.
30. Wasanapiarnpong, T. Effect of post-sintering heat-treatment on thermal and mechanical properties of Si₃N₄ ceramics sintered with different additives / T. Wasanapiarnpong, S. Wada, M. Imai, T. Yano // Journal of the European Ceramic Society, – 2006. – vol. 26. – p. 3467–3475.
31. Lu, H. Effect of Y₂O₃ and Yb₂O₃ on the microstructure and mechanical properties of silicon nitride / H. Lu, J. Huang // Ceramics International, – 2001. – vol. 27. – p. 621–628.
32. Gogotsi, George A. Fracture toughness of ceramics and ceramic composites / George A. Gogotsi // Ceramics International, – 2003. – vol. 29. – p. 777–784.

33. Quinn, G.D. On the Vickers indentation fracture toughness test / G.D. Quinn, R.C. Bradt // *J. Am. Ceram. Soc.*, – 2007. – vol. 90. – № 3. – p. 673–680.
34. Peng, H. Spark Plasma Sintering of Si₃N₄-Based Ceramics -Sintering mechanism-Tailoring microstructure-Evaluating proper: Doctoral Dissertation: S-10691 / H. Peng // Department of Inorganic Chemistry Stockholm University, – Stockholm Sweden, 2004.
35. Kramer, M. Grain growth kinetics of Si₃N₄ during α/β transformation / M. Kramer, M. J. Hofmann, G. Petzow // *Acta metal. mater.*, – 1993. – vol. 41. – p. 2939–2947.
36. Rhee, S. Effect of α -Si₃N₄ initial powder size on the microstructural evolution and phase transformation during sintering of Si₃N₄ ceramics / S. Rhee, J. Lee, D. Kim // *Journal of the European Ceramic Society*, – 2000. – vol. 20. – p. 1787–1794.
37. Demir, V. Vacuum heat treatment of MgO-densified pressureless sintered silicon nitride ceramics / V. Demir, D.P. Thompson // *Materials Science Forum*, – 2007. – vol. 554. – p. 107–112.
38. Demir, V. Vacuum heat-treatment of MgO-densified silicon nitride ceramics and their compatibility with molten aluminium and copper / V. Demir, A. Demir // *Ceramics International*, – 2011. – vol. 37. – p. 985–988.
39. Rawley, B. Fatigue Crack Growth Behavior of Silicon Nitride: Roles of Grain Aspect Ratio and Intergranular Film Composition / B. Rawley, S. Fünfschilling, T. Fett, M. Hoffmann, J. Kruzic // *J. Journal of the American Ceramic Society*, – 2013. – vol. 96. – p. 259–265.
40. Hoffmann, M.J. Relationship between microstructure and mechanical properties of silicon nitride ceramics / M.J. Hoffmann // *Pure & App. Chem*, – 1995. – vol. 67. – p. 939–946.
41. Xiea, R. Microstructure and mechanical properties of superplastically deformed silicon nitride–silicon oxynitride in situ composites / R. Xiea, M. Mitomoa, F. Xu, G-D. Zhan, Y. Bando, Y. Akimune // *Journal of the European Ceramic Society*, – 2002. – vol. 22. – p. 963–971.

42. Täffner, U. Preparation and Microstructural Analysis of High-Performance Ceramics / U. Täffner, V. Carle, U. Schäfer, M.J. Hoffmann // ASM Handbook Metallography and Microstructures, ASM International, – 2004. – vol. 9. – p. 1057–1066.
43. Greene, R.B. Fatigue Crack Growth Behavior of Silicon Nitride: Roles of Grain Aspect Ratio and Intergranular Film Composition / R.B. Greene, S. Funfschilling, T. Fett, M.J. Hoffmann, J.J. Kruzic // J. Am. Ceram. Soc., – 2013. – vol. 1. – p. 259–265.
44. Bal, B.S. Orthopedic Applications of Silicon Nitride Ceramics / B.S. Bal, M. Rahaman // Acta biomaterialia, – 2012. – vol. 8. – p. 2889–2898.
45. Мельникова, В.А. Микроструктура твердых растворов в системе $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3$ / В.А. Мельникова // Фазовые переходы, упорядоченные состояния и новые материалы, – 2009. – 1-4 с.
46. Haggerty, J.S. Opportunity for the enhancing the thermal conductivity of SiC and Si_3N_4 ceramics through Improved Processing Ceram / J.S. Haggerty, A. Lightfoot // Eng. Sci. Proc., – 1995. – vol. 16. – p. 475–487.
47. Hirosaki, N. Thermal Conductivity of Gas-Pressure-Sintered Silicon Nitride / N. Hirosaki, Y. Okamoto, M. Ando, F. Munakata, Y. Akimune // J. Am. Ceram. Soc., – 1996. – vol. 79. – p. 2878–2882.
48. Hirao, K. High Thermal Conductivity in Silicon Nitride with Anisotropic Microstructure / K. Hirao, K. Watari, M.E. Brito, M. Toriyama, S. Kanzaki // J. Am. Ceram. Soc., – 1996. – vol. 79. – p. 2485–2488.
49. Peng, G. Spark Plasma Sintered Silicon Nitride Ceramics with High Thermal Conductivity Using MgSiN_2 as Additives / G. Peng, M. Liang, Z. Liang, Q. Li // J. Am. Ceram. Soc., – 2009. – vol. 92. – № 9. – p. 2122–2124.
50. Zhou, Y. A Tough Silicon Nitride Ceramic with High Thermal Conductivity / Y. Zhou, H. Hyuga, D. Kusano, Y. Yoshizawa, K. Hirao // Adv. Mater., – 2011. –vol. 23. – p. 4563–4567.

51. Okamoto, Y. Effect of sintering additive composition on the thermal conductivity of silicon nitride / Y. Okamoto, N. Hirosaki, M. Ando, F. Munakata, Y. Akimune // *J. Mater. Res.*, – 1998. – vol. 13. – p. 3473–3477.
52. Hayashi, H. MgSiN₂ Addition as a Means of Increasing the Thermal Conductivity of b-Silicon Nitride / H. Hayashi, K. Hirao, M. Toriyama, S. Kanzaki, K. Itatani // *J. Am. Ceram. Soc.*, – 2001. – vol. 84. – p. 3060–3062.
53. Wang, H. Preparation and properties of pressureless-sintered porous Si₃N₄ / H. Wang, J. Yu, Zhang J., Zhang D. // *J. Mater. Sci.*, – 2010. – vol. 45. – p. 3671–3676.
54. Park, M.K. Effect of Microstructure on Dielectric Properties of Si₃N₄ at Microwave Frequency / M.K. Park, H.N. Kim, K.S. Lee, S.S. Baek, E.S. Kang, Y.K. Baek, D.K. Kim // *Key Eng. Mater.*, – 2005. – vol. 287. – p. 247–252.
55. Ohno, H. Electrical properties of silicon nitride / H. Ohno, Y. Katano // *Mater. Sci. Forum*, – 1989. – vol. 47. – p. 215–227.
56. Clarke, D.R. High-Temperature Environmental Strength Degradation of a Hot-Pressed Silicon Nitride: An Experimental Test / D.R. Clarke // *J. Am. Ceram. Soc.*, – 1983. – vol. 66. – p. 156–158.
57. 5.20 Clarke, D.R. Microstructure of YO Fluxed Hot-Pressed Silicon Nitride / D.R. Clarke, G. Thomas // *J. Am. Ceram. Soc.*, – 1978. – vol. 61. – p. 114–118.
58. 5.21 Clarke, D.R. The Intergranular Phase in Hot-Pressed Silicon Nitride: 11. Evidence for Phase Separation and Crystallization / D.R. Clarke, N.J. Zaluzec, R.W. Carpenter // *J. Am. Ceram. Soc.*, – 1981. – vol. 64. – p. 608–611.
59. Watari, K. Temperature Dependence of Thermal Coefficients for HIPped Silicon nitride / K. Watari, Y. Seki, K. Ishizaki // *J. Ceram. Soc. Japan*, – 1989. – vol. 97. – p. 174–181.
60. Ding, S. Oxidation bonding of porous silicon nitride ceramics with high strength and low dielectric constant / S. Ding, Y.-P. Zeng, D. // Jiang, *Mater. Lett.*, – 2007. – vol. 61. –p. 2277–2280.

61. Barta, J. Si₃N₄ and Si₂N₂O for High Performance Radomes / J. Barta, M. Manela, R. Fischer // Mater. Sci. Eng., – 1985. – vol. 71. – p. 265–272.
62. Terwilliger, G.R. Hot-Pressing Behavior of Si₃N₄ / G.R. Terwilliger, F.F. Lange // J. Am. Ceram. Soc., – 1974. – vol. 57. – p. 25–29.
63. Messier, D.L. Ceramics for High-Performance Applications / D.L. Messier, P. Wong, in: H.L. Bassett, J.M. Newton (Eds.) // Proc. 13th Symposium Electromagn. Wind., Georgia Institute of Technology, Atlanta, – 1976. – p. 3–8.
64. Han, G. Processing and performance of 2D fused-silica fiber reinforced porous Si₃N₄ matrix composites / G. Han, L. Zhang, L. Cheng // J. Univ. Sci. Technol. Beijing, Miner. Metall. Mater., – 2008. – vol. 15. – p. 58–61.
65. Suzdal'tsev, E.I. Analysis of existing radioparent refractory materials, composites and technology for creating high-speed rocket radomes. Part 1. Analysis of the level of property indices and limiting possibilities of radioparent inorganic refractory materials / E.I. Suzdal'tsev, D. V. Kharitonov, A.A. Anashkina // Refract. Ind. Ceram., – 2010. – vol. 51. – p. 202–205.
66. ShuQin, L. Mechanical and dielectric properties of porous Si₂N₂O–Si₃N₄ in situ composites / L. ShuQin, P. YuChen, Y. ChangQing, L. JiaLu // Ceram. Int., – 2009. – vol. 35. – p. 1851–1854.
67. Miyazaki, H. Effect of crystallization of intergranular glassy phases on the dielectric properties of silicon nitride ceramics / H. Miyazaki, Y.-I. Yoshizawa, K. Hirao // Mater. Sci. Eng. B, – 2008. – vol. 148. – p. 257–260.
68. Sirota, V. Microstructural and physical properties of magnesium oxidedoped silicon nitride ceramics / V. Sirota, O. Lukianova, V. Krasilnikov, V. Selemenev, V. Dokalov // Results in Physics. – 2016. – Vol. 6. – P. 82 – 83.
69. Лукьянова О.А. Исследование структуры и свойств керамики на основе нитрида кремния с добавлением оксида магния / Лукьянова О.А., Сирота В.В., Красильников В.В., Селеменев В.Ф., Докалов В.С., Алтухов А.Ю., Агеев Е.В. // Сборник: Физика и технология наноматериалов и структур сборник научных статей 2-й Международной научно-практической конференции: в 2-х томах. – 2015. – С. 104 – 110.

70. Lukianova, O.A. Microstructure and phase composition of cold isostatically pressed and pressureless sintered silicon nitride / O.A. Lukianova, V.V. Krasilnikov, A.A. Parkhomenko, V.V. Sirota // *Nanoscale Research Letters*. – 2016. – Vol. 11, № 1. – P. 148 – 153.

71. Sirota V. Fabrication of the ceramics based on silicon nitride by free sintering and cold isostatic pressing / V.Sirota, V Krasilnikov, O. Lukianova // *Nanocon 2013, Brno. Czech republic, 2013*.

72. Sirota V. Structure and mechanical properties of the composite ceramics based on silicon nitride /.Viacheslav Sirota, Victor Ivanisenko, Olga Luk'yanova, Vladimir Krasilnikov // *21st Annual International Conference on Composites or Nano Engineering, Tenerife. Spain, 2013*.

73. Лукьянова О.А. Структура керамики на основе нитрида кремния с добавлением оксида магния / Лукьянова О.А. // Тезисы докладов XIII Всероссийской с международным участием Школы-семинара по структурно макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г. Мержанова. 2015. — С. 117-118.

74. Lukianova O.A. Investigation of the structure and strength properties of ceramics based on silicon nitride obtained by cold pressing and sintering / Lukianova O.A. // *3rd International research and practice conference Nanotechnology and nanomaterials NANO-2015. Львов. Украина, 2015 г.*

75. Ziegler G., Review Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride / G. Ziegler, J. Heinrich, G.Wötting // *Journal of Materials Science*, – 1987. – vol. 22. – № 9. –p. 3041-3086.

76. <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=77>

77. Lukianova O.A. Investigation of the structure and strength properties of ceramics based on silicon nitride obtained by cold pressing and sintering / Lukianova O.A. // *3rd International research and practice conference Nanotechnology and nanomaterials NANO-2015. Львов. Украина, 2015 г.*