Мохамед А. А. Аттия¹, Эмад Мохамед М. Эвайс² (☒)

- ¹ Хелуанский университет, отделение машиностроения, инженерный факультет в Хелуане, Хелуан, Каир, Египет
- ² Центральный металлургический научно-исследовательский институт (CMRDI), отделение огнеупорных и керамических материалов (RCMD), Хелуан, Каир, Египет

УДК 666.3:661.687]:621.43(620)

ИЗГОТОВЛЕНИЕ ДЕТАЛЕЙ ДВИГАТЕЛЕЙ АВТОМОБИЛЕЙ ИЗ Si₃N₄-КЕРАМИКИ С ДОБАВКОЙ MgO-Al₂O₃ МЕТОДОМ ГОРЯЧЕГО ПРЕССОВАНИЯ

Сделана попытка оптимизации керамического материала с целью придания ему улучшенных характеристик. Исследуется проблема технологии изготовления плотных керамических композитов на основе $\mathrm{Si}_3\mathrm{N}_4$ методом горячего прессования. Керамический материал состоит из эквимолекулярной смеси α - и β - $\mathrm{Si}_3\mathrm{N}_4$ с добавкой разных количеств MgO-Al₂O₃-шпинели в качестве спекающей добавки. Исследованы плотность, твердость, вязкость разрушения, пределы прочности при изгибе и сжатии при комнатной температуре полученной керамики с учетом ее микроструктуры. Результаты показали, что равномерно плотную структуру $\mathrm{Si}_3\mathrm{N}_4$ -керамики можно получить при введении в ее состав добавок разных количеств магнезиально-алюминатной шпинели. Кроме того, было обнаружено, что $\mathrm{MgO-Al}_2\mathrm{O}_3$ -смесь внедряется в структуру $\mathrm{Si}_3\mathrm{N}_4$ -керамики, благодаря чему ускоряется рост зерен, увеличивается количество удлиненных зерен β - $\mathrm{Si}_3\mathrm{N}_4$ и оптимизируется соотношение их геометрических размеров. В результате увеличения доли MgO относительно $\mathrm{Al}_2\mathrm{O}_3$ в структуре шпинели улучшаются свойства нитридной керамики. Установлено, что горячепрессованная $\mathrm{Si}_3\mathrm{N}_4$ -керамика с вкраплениями частиц β - $\mathrm{Si}_3\mathrm{N}_4$ может успешно применяться для изготовления деталей автомобильных двигателей.

Ключевые слова: горячепрессованная Si_3N_4 -керамика, шпинель, микроструктура, вязкость разрушения, твердость, предел прочности при изгибе, предел прочности при сжатии при комнатной температуре.

ВВЕДЕНИЕ

Стремительно развивающиеся технологии постоянно требуют материалов с все более качественными характеристиками для каждого нового вида высокотехнологичной продукции. Имеется постоянный запрос на машины и электронное оборудование, обладающие все более высокой стойкостью и надежностью, более длительным сроком службы, высокой точностью и устойчивостью к суровым условиям эксплуатации. Развитие инженерной керамики является отчасти следствием этой потребности и развития новейших технологий. Ученые и производители играли ключевую роль в развитии инженерной керамики в течение последних 50 лет. В настоящее время керамические материа-

 \bowtie

Э. М. М. Эвайс E-mail: dr ewais@hotmail.com лы считаются одной из наиболее привлекательных и изучаемых групп материалов [1-7].

Если подходить к данной тенденции более конкретно, глобальные исследования в области керамики за последние несколько десятилетий были сосредоточены на нитриде кремния (Si₃N₄). Он считается очень важным инженерным керамическим материалом, обладающим уникальными свойствами: высокой прочностью при повышенных температурах, высокой стойкостью к термоудару и хорошей стойкостью к окислению при высокой температуре. Этот керамический материал незаменим при использовании в высокотемпературных структурах, например в компонентах тепловых двигателей. Следует отметить, что компоненты из Si₃N₄ могут использоваться при температурах примерно по 1400 °С [8-12].

Рынок $\mathrm{Si}_3\mathrm{N}_4$ быстро растет, особенно в тех областях, в которых требуется структурная и химическая стойкость. Имеются сведения [3, 4, 13–18] об изделиях из $\mathrm{Si}_3\mathrm{N}_4$ -керамики (детали газовых турбин и дизельных двигателей, роторы для турбокомпрессоров, режущие инструмен-

Таблица 1. Зерновой и химический составы исходных порошков

Пополион	d ₁₀ , мкм	d ₅₀ , мкм	d ₉₀ , мкм	Массовая доля, %				
Порошок				N	Si	0	Fe	С
α-Si ₃ N ₄	0,29	1,24	2.43	36,7	59,5	1,4	0,2	80,0
β -Si ₃ N ₄	0,59	2,04	4,83	36,5	59,6	1,4	0,2	0,09

ты, детали машин для вытягивания труб и экструдеров, шариковые и роликовые подшипники, уплотнения подшипников и запорных клапанов, сопла для дробеструйной или пескоструйной обработки, трубки для термопар, теплообменники, тигли для монокристаллического кремния, емкости для агрессивных веществ и расплавленных металлов, полупроводниковые приборы, нитевидные кристаллы для получения высокопрочной арматуры). Однако основным недостатком изделий из Si₃N₄-керамики является их хрупкость. Поэтому предпринимается много усилий, направленных на улучшение пластичности и вязкости разрушения этих изделий [8–12].

Поскольку Si₃N₄ в виде природного минерала встречается очень редко, все изделия из Si_3N_4 керамики получают синтетическим путем. Существуют разные способы получения порошков Si_3N_4 : прямое азотирование, карботермическое восстановление кремнезема, связывание в ходе химической реакции, химическое осаждение из паровой фазы, самораспространяющийся высокотемпературный синтез [3, 19, 20-25]. Si₃N₄ существует в виде трех модификаций: более жесткой α-фазы (тригональной), менее жесткой β-фазы (гексагональной) и γ-фазы; α- и β-фазы могут быть получены при нормальном давлении азота и широко применяются в производстве передовой керамики. Недавно открытый у- Si_3N_4 образуется только при очень высоком давлении и пока не нашел практического применения. В-Фаза является более стабильной и наиболее распространенной фазой в прессованных деталях, изготовленных из Si_3N_4 ; α -фаза необратимо превращается при высоких температурах в β-фазу [26–34].

Хотя Si₃N₄-керамика демонстрирует превосходные технологические свойства при высоких температурах, ее изготовление представляет большие трудности. Si₃N₄ является соединением с высокой ковалентной связью, которое разлагается при 1877 °C, поэтому получить плотный нитридкремниевый материал без спекающих добавок невозможно. Имеются сведения [5, 8, 10, 13, 18, 43, 52, 53], что Al₂O₃, Y₂O₃, MgO, AlN и РЗЭ являются эффективными добавками, способствующими спеканию нитрида кремния. Следует отметить, что объемные компоненты обычно изготавливают разными способами: спеканием без давления [35-39], микроволновой обработкой [40], ударной активацией [41], горячим прессованием [11, 22, 29, 31, 42-45], горячим изостатическим прессованием [46, 47], искровым плазменным спеканием (SPS) [48-51].

Таким образом, оптимизация технологии получения плотной качественной керамики из нитрида кремния с улучшенными характеристиками является жизненной необходимостью.

В настоящей работе предпринята попытка получить плотную ${\rm Si}_3{\rm N}_4$ -керамику с повышенной пластичностью и улучшенными механическими свойствами. С этой целью были проведены эксперименты по горячему прессованию эквимолекулярных смесей керамики α - и β - ${\rm Si}_3{\rm N}_4$ с разным количеством спекающей (уплотняющей) добавки MgO- ${\rm Al}_2{\rm O}_3$ -шпинели. Изучены параметры уплотнения, микроструктура и механические свойства полученных материалов.

ХОД ЭКСПЕРИМЕНТА

Материалы

В качестве исходных порошков использованы порошки α -Si $_3$ N $_4$ и β -Si $_3$ N $_4$ (Fujlan Sinocera Advanced Material Co., Ltd, Китай), порошки MgO и Al $_2$ O $_3$ предоставлены Арабским научным бюро, Египет. Характеристика порошков приведена в табл. 1.

Горячее прессование

Из Si_3N_4 -порошков (α - и β - Si_3N_4) и спекающих добавок были изготовлены разные смеси. Порошки α-Si₃N₄ и β-Si₃N₄ с массовым отношением α/β = 1 смешивали с разными соотношениями порошков MgO и Al₂O₃. Порошки для каждой смеси смешивали и измельчали в шаровой планетарной мельнице в течение 6 ч. Состав шихт образцов приведен в табл. 2. Из полученной смеси порошков прессовали образцы размерами 35×6,5×7,5 мм и подвергали их горячему прессованию при 1800 °C в течение 20 мин под давлением 30 МПа в атмосфере СО/СО₂. Парциальное давление оксида углерода ($P_{\rm CO}$) было выше, чем парциальное давление диоксида углерода ($P_{\rm CO_2}$). Горячее прессование порошков осуществляли в прямоугольной графитовой матрице высокой плотности, покрытой нитридом бора. Скорость нагрева и охлаждения в процессе спекания составляла соответственно 100 и 50 °С/мин. Воздействие уплотняющей нагрузки начиналось в

Таблица 2. Состав шихт опытных образцов, мас. %

Образец	α -Si ₃ N ₄	β -Si ₃ N ₄	MgO	Al_2O_3
0	50	50	_	_
1	47,5	47,5	1,97	3,03
2	47,5	47,5	1,41	3,59
3	47,5	47,5	1,10	3,90

начале процесса нагрева и прекращалось в начале процесса охлаждения.

Свойства материала

Параметры уплотнения по кажущейся плотности и открытой пористости образцов определяли по JIS R2205–1974. Микроструктуру по отполированным поверхностям излома образцов исследовали на сканирующем электронном микроскопе (SEM) модели JSM-5410 (Jeol, Япония), оборудованном электронно-дисперсионным спектроскопом (EDS). Определяли морфологию, топографию, состав образцов и распределение частиц по размерам для оценки поведения образцов после спекания и зависимости их свойств от параметров спекания.

Показатели твердости и вязкости разрушения $K_{\rm Ic}$ измеряли при комнатной температуре на отполированной поверхности с учетом в среднем пяти отпечатков пирамиды Виккерса под нагрузкой 20 кг в течение 15 с; исследованы пути развития трещин. Вязкость разрушения рассчитывали на основании определения типа образовавшихся поверхностных радиальных трещин Палмквиста или развитых полудисковых трещин (halfpenny) [22, 30, 32–34, 54–59] по отношению $K_{\rm Ic}=0.0515\cdot P/C\cdot 3/2$ или $K_{\rm Ic}=0.0726\cdot P/C\cdot 3/2$ соответственно, где C— длина трещины, измеренная от середины отпечатка пирамиды Виккерса; P— инденторная нагрузка, H.

Предел прочности при изгибе образцов при комнатной температуре (bending strength — BS) определяли на универсальной испытательной машине UH-F1000 KN (Shimadzu, Япония). В процессе измерения поддерживали равномерную интенсивность прямой нагрузки. Использовали систему нагружения в трех точках образца (наиболее подходящая схема для хрупких материалов) с интервалом 22,72 мм. Для измерения были изготовлены прямоугольные образцы с поперечным сечением 6,5×7,5 мм² [65]. Нагрузку на образец медленно прикладывали со скоростью траверсы 3 мм/мин. Было исследовано в среднем пять образцов каждого состава. Предел прочности при изгибе рассчитывали по формуле BS = $3PL/2bd^2$, где P — разрушающее усилие; L — расстояние между опорами; b — ширина образца; d — толщина образца. Предел прочности при сжатии при комнатной температуре (cold crushing strength — CCS) рассчитывали по формуле CCS = W/A, где W — разрушающее усилие; A — площадь поперечного сечения образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микроструктура

По результатам исследования микроструктуры получали сведения о том, каким образом происходит уплотнение прессуемого горячим

способом Si_3N_4 -материала ($\alpha/\beta = 1$) с 5 мас. % добавки MqO-Al₂O₃ (при разном соотношении $MqO : Al_2O_3$), а также о том, как уплотнение влияет на механические свойства материала. На рис. 1 показаны СЭМ-микрофотографии образцов разного состава. Видно, что несколько удлиненных зерен Si₃N₄ внедрены в структуру мелкозернистого Si₃N₄. Это указывает на рост зерен в процессе спекания образцов даже при низком количестве добавки MgO-Al₂O₃ (5 мас. %). На рис. 1, а, б показана микроструктура образца 1 с соотношением $MgO:Al_2O_3 =$ = 1.97:3.03. Обнаружено, что кристаллические фазы однородны и равномерно распределены в матрице. Кроме того, образующейся жидкой фазы, по-видимому, достаточно. Жидкая фаза способствует снижению пористости материала и получению уплотненной структуры образца 1. Таким образом, важнейшим параметром процесса горячего прессования является не только количество жидкой фазы, но и ее состояние.

На рис. 1, в, г показана микроструктура образца 2 с добавкой MgO-Al₂O₃-шпинели $(MgO:Al_2O_3 = 1.41: 3.59)$. Видно, что уменьшение доли MgO в структуре шпинели способствует значительному росту зерен и увеличению количества образующихся удлиненных зерен β-Si₃N₄. Иначе говоря, пропорции частиц (соотношение длины и ширины) в образцах, полученных методом горячего прессования, улучшаются по мере образования шпинельной структуры. Однако дальнейшее снижение доли MqO и увеличение доли Al₂O₃ в структуре шпинели до соотношения 1,10:3,90 приводят к скоплению пор из-за ухудшения упаковки частиц порошка (см. рис. 1, ∂ , e). Это указывает на то, что порошок не достиг предельной прессуемости в процессе горячего прессования и жидкость, находящаяся в порошке, противостоит его способности подвергаться сжатию. Это явление можно объяснить малым содержанием образовавшейся жидкой фазы, а также ее типом. Если бы вязкость образовавшейся жидкой фазы была низкой, а ее количество было бы достаточным, процесс горячего прессования прошел бы успешно с получением абсолютно плотного материала. Очевидно, что в образце 1 с самой высокой долей MgO в структуре шпинели образовалась наиболее подходящая микроструктура с достаточно укрупненными зернами и необходимой пористостью.

Уплотнение

Спекание в жидкой фазе важно для систем, которые трудно уплотнять спеканием в твердом состоянии, таких, например, как $\mathrm{Si}_3\mathrm{N}_4$ -керамика, которая обладает высокой степенью ковалентной связи. Жидкость обычно получается из смеси, по меньшей мере, двух порошков — основного компонента и добавки. При нагревании добавка

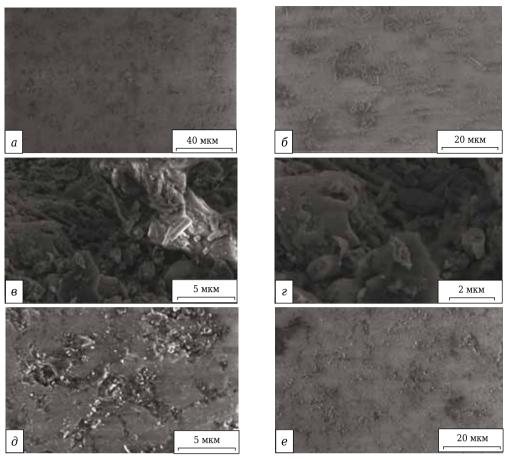


Рис. 1. СЭМ-фотографии горячепрессованных Si_3N_4 -образцов 1 (*a*, б), 2 (*в*, *г*), 3 (∂ , *e*)

плавится или вступает в реакцию с небольшим количеством основного компонента с образованием эвтектики. Количество жидкости, образующейся при температуре спекания, обычно находится в диапазоне 5–15 об. % [1, 3, 19, 42].

Механизм жидкофазного спекания Si₃N₄ может быть достигнут в несколько этапов. Слой SiO_2 (обычно 0,5–3 мас. %), который присутствует на поверхности исходных порошков α-Si₃N₄, вступает в реакцию со спекающими добавками с образованием жидкой фазы, что облегчает перегруппировку частиц Si₃N₄. Это является частью процесса уплотнения. Полное уплотнение достигается с помощью механизма жидкофазного спекания [3, 10-12, 21, 22, 29, 42, 52, 60-64]. Частицы α -Si₃N₄ растворяются в жидкости и осаждаются в виде β-Si₃N₄ посредством восстановительного фазового превращения. По мере продолжения спекания ядра частиц β-Si₃N₄ растут до появления удлиненных зерен и образуют из них взаимосвязанную структуру. Можно утверждать, что абсолютно плотные компоненты невозможно получить без спекающих добавок. Тип и количество спекающих добавок определяют температуру образования жидкой фазы, начало уплотнения и скорость уплотнения при спекании. От них зависят также морфология

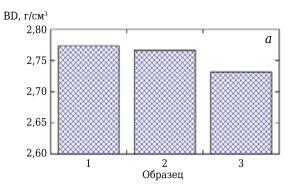
β-зерен, свойства фазы на границе зерен и, соответственно, высокотемпературные свойства. Действие добавки можно представить в виде следующих реакций [3, 10–12, 29, 54, 61, 62]:

Исходный порошок ($Si_3N_4 + SiO_2 + примеси$) + добавка \downarrow Спекание β - $Si_3N_4 + жидкая фаза (<math>SiO_2 + добавка + Si_3N_4$) \downarrow Охлаждение

 β -Si₃N₄ + аморфные/кристаллические фазы (SiO₂ + добавка)

Очевидно, что для того, чтобы в полной мере воспользоваться присущими нитриду кремния свойствами, желательно уплотнить Si_3N_4 без спекающих добавок. Однако из-за трудностей, связанных со спеканием чистого Si_3N_4 , исследуемый нитрид кремния без спекающих добавок (образец 0) выгорел [3, 18, 54]. Введение добавки MgO-Al $_2O_3$ к эквимолекулярным смесям α - и β - Si_3N_4 выявило разную степень уплотнения смесей в зависимости от количества и типа добавки.

Проведено горячее прессование смесей из Si_3N_4 ($\alpha/\beta=1$) с добавкой 5 мас. % MgO- Al_2O_3 с разным соотношением MgO: Al_2O_3 (см. табл. 2). Результаты показали значительное улучшение параметров уплотнения при увеличении доли MgO в структуре шпинели (рис. 2). Кажущаяся



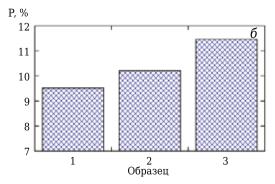


Рис. 2. Кажущаяся плотность BD (a) и открытая пористость P (б) горячепрессованных Si_3N_4 -образцов в зависимости от соотношения в них MqO: Al_2O_3

плотность образцов постепенно увеличивается и сопровождается постепенным уменьшением открытой пористости по мере роста содержания MgO в структуре шпинели. Этот процесс еще более усиливается при образовании достаточного количества жидкой фазы [2, 22, 40]. Образец 1 с соотношением MgO:Al $_2$ O $_3$ = 1,97:3,03 продемонстрировал наилучшие параметры уплотнения и микроструктуру.

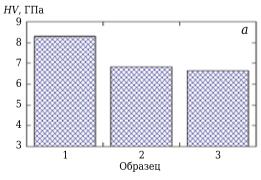
Механические свойства

А. Твердость (HV)

Твердость горячепрессованной эквимолекулярной смеси керамики α- и β-Si₃N₄ с добавкой с разным соотношением MqO:Al₂O₃ определяли с помощью пирамиды Виккерса (рис. 3). Было обнаружено значительное и постепенное увеличение твердости по мере увеличения доли МаО в структуре шпинели. Это может быть связано с образованием высокой кажущейся плотности, низкой пористости и плотноупакованной структуры образцов по мере увеличения содержания в них MgO. Известно [12, 22, 31, 44, 67-69], что плотноупакованная микроструктура придает материалу высокую твердость и зависит от типа и количества спекающих добавок. Кроме того, самое высокое значение твердости образцов 1 объясняется присутствием в них остаточного α -Si₃N₄, который тверже, чем β -Si₃N₄ [31]. С другой стороны, причины снижения твердости образцов 2 и 3 обусловлены относительно низкой плотностью и увеличением содержания в них β -Si₃N₄, обладающего более низкой твердостью [12, 22, 44, 67, 68]. Эти результаты хорошо согласуются с тенденцией параметров уплотнения (см. рис. 2): твердость образцов увеличивается по мере роста кажущейся плотности и уменьшается по мере роста открытой пористости.

В. Вязкость разрушения (K_{lc})

Трещины, образующиеся в хрупких материалах при вдавливании пирамиды Виккерса, делятся на два типа: классические медианные / радиальные полудисковые (halfpenny) и трещины Палмквиста (Palmqvist). Основное различие между этими трещинами заключается в характере подповерхностного растрескивания материала. Полудисковые трещины возникают на кончиках участков вдавливания в поперечном и радиальном направлении, боковые трещины распространяются вдоль поверхности, радиальные трещины простираются от вдавливания по радиусу ниже поверхности материала. Трещины Палмквиста распространяются только в боковом направлении. Переменная а обозначает половину длины диагонали углубления, переменная *l* — длину трещины от вершины углубления до ее окончания в материале, переменная с является суммой a + l. Относительно методов, используемых для дифференциации систем тре-



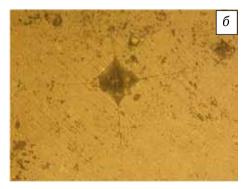


Рис. 3. Твердость по Виккерсу HV горячепрессованных Si_3N_4 -образцов в зависимости от соотношения в них MgO: Al_2O_3 (a) и отпечаток пирамиды Виккерса на Si_3N_4 -образце (b). Снимок сделан на микроскопе Nikon EPIPHOT 300

щин полудисковых и Палмквиста на основании свойств поверхностных трещин, было множество дискуссий. Используя в качестве ориентира только поверхность системы трещин, тип трещины можно различить на основе соотношения длины трещины плюс половина длины диагонали углубления к половине длины диагонали углубления (c/a). Обычно считается, что если $c/a \ge 2$, трещина полудисковая, если c/a < 2, трещина Палмквиста. В случае трещин Палмквиста вязкость разрушения $K_{\rm Ic}$ рассчитывается на основе модели трещины Палмквиста [64, 66, 70], в случае полудисковых трещин — на основе модели полудисковой трещины.

Трещины, соответствующие диагонали вдавливания пирамиды Виккерса, и трещины, распространяющиеся от углов углубления, показаны на рис. 3. б. Трешины, получившиеся в результате излома при вдавливании (indentation fracture — IF) образцов, содержащих смеси MgO-Al₂O₃, приведены в табл. 3. По соотношению с/а в образцах обнаруживаются две тенденции: в образцах 1 и 3 образуется трещина Палмквиста, в образце 2 полудисковая. Применяя в уравнении излома при вдавливания значения трещин Палмквиста и полудисковых, можно рассчитать показатель $K_{\rm Ic}$ горячепрессованных образцов (рис. 4, a). Таким образом, $K_{\rm Ic}$ образца 2 гораздо ниже, чем у образцов 1 и 3. Это можно объяснить увеличением пористости образцов [2, 10, 22, 34, 35, 43]. Еще одна причина увеличения K_{Ic} образцов 1 и 3 — рост количества образовавшихся удлинненных зерен β-Si₃N₄, которые, в свою очередь, отклоняют направление распространения трещин.

Следует отметить, что в качестве исходного материала обычно используют порошки с высоким содержанием α-Si₃N₄, поскольку спеченная масса из Si₃N₄ состоит из композитоподобной микроструктуры, образующейся в результате фазового превращения α -Si₃N₄ \rightarrow β -Si₃N₄. Считается, что крупные удлиненные зерна с высоким коэффициентом пропорциональности отклоняют направление распространения трещин, увеличивая тем самым вязкость разрушения материала. Тем не менее крупные зерна также могут служить источником возникновения трещин, и это будет снижать предел прочности при изгибе спеченного материала. Поэтому важно контролировать количество и коэффициент пропорциональности крупных β-зерен, чтобы улучшить механические свойства Si_3N_4 -материала [22,

Таблица 3. Вид трещин, образующихся в результате излома при вдавливании пирамиды Виккерса в горячепрессованные Si₃N₄-образцы

Образец	C, MKM	а, мкм	c/a	Трещины
1	163	104,705	1,561339	Палмквиста
2	236	115,535	2,042498	Полудисковые
3	165	117,1	1,409095	Палмквиста

29-34, 54-56]. Авторы публикации [30] сделали вывод, что механические свойства материала имеют оптимальные значения, если соотношение α/β в исходной смеси равно 1.

Результаты показаны на рис. 3, а. Видно, что более высокие значения K_{1c} соответствуют более низким значениям твердости, и этот результат совпадает с данными, указанными в публикации [66]. С другой стороны, по результатам, показанным на рис. 2, б, видно, что более высокие значения $K_{\rm IC}$ соответствуют более высоким значениям пористости. Присутствие небольшого количества пор в образцах и разъединение зерен усиливают процесс образования мостиков между трещинами, что, в свою очередь, способствует упрочнению материала [12, 31, 71]. Кроме того, присутствие большего количества β -Si₃N₄, зерна которого обладают высоким коэффициентом пропорциональности, улучшает показатель $K_{\rm IC}$ благодаря механизму образования мостиков между трещинами с помощью удлиненных зерен с высоким коэффициентом пропорциональности [10, 11, 22, 31, 39, 43, 44, 52, 68, 69, 72].

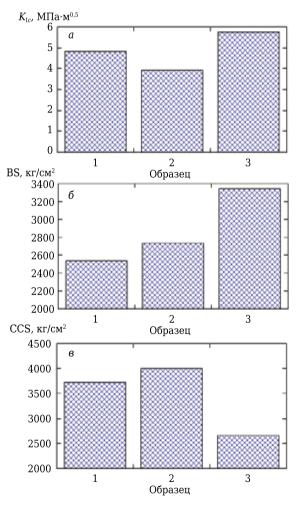


Рис. 4. Трещиностойкость $K_{\rm Ic}$ (a), предел прочности при изгибе BS (b) и предел прочности при сжатии при комнатной температуре CCS (b) горячепрессованных ${\rm Si}_3{\rm N}_4$ -образцов в зависимости от соотношения в них MqO: ${\rm Al}_2{\rm O}_3$

С. Предел прочности при изгибе (BS)

Прочность на изгиб керамических образцов $\mathrm{Si}_3\mathrm{N}_4$, изготовленных методом горячего прессования и содержащих разные соотношения $\mathrm{MgO:Al_2O_3}$, определяли с помощью испытания на изгиб в трех точках. Результаты (рис. 4, б) демонстрируют тенденцию соответствия с результатами по показателю K_{Ic} и с ранее опубликованными данными [12, 73]. ВЅ и K_{Ic} увеличились в присутствии спекающих добавок. Введением этих добавок удалось уменьшить размеры дефектов, ускорить образование мостиков между трещинами и активизировать механизм отклонения трещин с помошью удлиненных зерен β - $\mathrm{Si}_3\mathrm{N}_4$ [43].

Несмотря на увеличение $K_{\rm Ic}$ по мере снижения пористости, как сообщается в данных [12, 43, 73], полученные нами результаты были противоположны этой тенденции. Причина может заключаться в небольшом изменении пористости образцов. Поэтому трудно судить, оказывает ли пористость значительное воздействие в исследуемом нами случае или не оказывает. Кроме того, в литературе сообщается, что связанные друг с другом поры являются крупными дефектами, способствующими излому и снижающими BS [74].

D. Предел прочности при сжатии при комнатной температуре (CCS)

Показатели предела прочности при сжатии при комнатной температуре горячепрессованных образцов из Si_3N_4 , содержащих разные соотношения MgO: Al_2O_3 , показаны на рис. 4, ϵ . Результаты согласуются с показателями твердости и степени уплотнения, поэтому стоит обратить внимание на связь между CCS, твердостью и уплотнением. Эта зависимость подтверждается присутствием в керамике дефектов, т. е.

Библиографический список

- 1. **Bengisu, M.** Engineering ceramics / M. Bengisu. Berlin, Germany, 2001. P. 28–30, 358, 407–444.
- 2. **Schilp, H.** Fabrication of turbine-compressor-shaft assembly for micro gas turbine engine / H. Schilp // M.Sc. thesis, Rapid prototyping laboratory Stanford University and Institute for Metal Forming and Casting University München, 2000.
- 3. **Pierson, H. O.** Handbook of refractory carbides and nitrides properties/ Characteristics/ Processing and applications / H. O. Pierson. New Jersey, USA, 1996. P. 2, 209–326.
- 4. **Basu, B.** Toughening of yttria-stabilised tetragonal zirconia ceramics / B. Basu // International material review. 2005. Vol. 50. P. 239–256.
- 5. *Lin, H. T.* Mechanical reliability evaluation of silicon nitride ceramic components after exposure in industrial gas turbines / *H. T. Lin, M. K. Ferber* // Eur. Ceram. Soc. 2002. Vol. 22. P. 2789–2797.
- 6. **Basu, B.** Transformation behavior of yttria stabilized tetragonal zirconia polycrystal- TiB_2 composites / B.

образование или присутствие трещин и пор сильно влияет на уменьшение CCS [45, 75, 76].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящее исследование посвящено проблеме производства плотных эквимолекулярных смесей из α - и β -Si₃N₄-керамики методом горячего прессования с добавкой MgO–Al₂O₃-шпинели с разным соотношением MgO:Al₂O₃. На основании полученных результатов можно сделать следующие выводы:

- образец Si_3N_4 без спекающих добавок (образец 0) выгорел (не спекся) из-за трудностей, связанных со спеканием чистого Si_3N_4 ;
- параметры уплотнения улучшаются по мере увеличения доли MgO в структуре шпинели. Увеличение BD сопровождается ростом HV и CCS, что можно еще больше интенсифицировать, если обеспечить образование достаточного количества жидкой фазы;
- образование или наличие трещин и пор можно считать основным фактором, влияющим на BD, HV и CCS при комнатной температуре;
- присутствие небольшого количества пор в горячепрессованных Si_3N_4 -образцах играет ключевую роль в механизме их упрочнения;
- наблюдается сильная зависимость между $K_{\rm Ic}$ и образованием β -Si $_3$ N $_4$. При более высоком содержании β -Si $_3$ N $_4$ в виде удлиненных зерен $K_{\rm Ic}$ повышается благодаря механизму образования мостиков между этими зернами с высоким коэффициентом пропорциональности;
- показатели BS и $K_{\rm Ic}$ были улучшены благодаря использованию спекающих добавок, которые способствуют уменьшению размеров дефектов, созданию мостиков между трещинами, а также отклонению трещин с помощью удлиненных зерен β -Si₃N₄.
- Basu, J. Vleugels, O. Van Der Biest // J. Mater. Res. 2001. Vol. 16. P. 2158-2169.
- 7. **Tuan, W. H.** Mechanical properties of Al_2O_3/ZrO_2 composites / W. H. Tuan, T. C. Chen, C. H. Wang // J. Eur. Ceram. Soc. 2002. Vol. 22. P. 2827–2833.
- 8. **Lo, W. T.** The effects of ytterbium oxide on the microstructure and R-curve behaviors of silicon nitride / W. T. Lo, J. L. Huang, Z. H. Shih // Mater. Chem. Phys. 2002. Vol. 73. <math>P. 123-128.
- 9. **Fisher, J. G.** Microwave reaction bonding of silicon nitride using an inverse temperature gradient and ZrO_2 and Al_2O_3 sintering additives / J. G. Fisher, S. K. Woo, K. Bai // J. Eur. Ceram. Soc. 2003. Vol. 23. P. 791–799.
- 10. **Ling, G.** Pressureless sintering of silicon nitride with magnesia and yttria / G. Ling, H. Yang // Mater. Chem. Phys.— 2005.— Vol. 90.— P. 31–34.
- 11. **Sun, Y.** Effect of hexagonal BN on the microstructure and mechanical properties of Si_3N_4 ceramics / Y. Sun, Q. Menga, D. Jia // J. Mater. Process. Technol. 2007. Vol. 138. P. 134–138.

- 12. **Biasini, V.** Silicon nitride-silicon carbide composite materials / V. Biasini, S. Guicciardi, A. Bellosi // Int. J. of Refract. Met. Hard Mater. 1992. Vol. 11. P. 213—221.
- 13. *Kaya, H.* The application of ceramic-matrix composites to the automotive ceramic gas turbine / *H. Kaya //* Compos. Sci. Technol. 1999. Vol. 59. P. 861–872.
- 14. **Demir, A.** Mechanical property improvements in nicalon SiC fibre reinforced silicon nitride ceramics by oxide coating of Si₃N₄ starting powders / A. Demir, Z. Tatli // Composites. Part A. 2004. Vol. 35. P. 1433–1440.
- 15. Sancho, J. P. Toughness of Si_3N_4 ceramics obtained by precipitating sintering aids as hydroxides / J. P. Sancho, J. P. Pero-Sanz, L. F. Verdeja // Materials Characterization. 2003. Vol. 50. P. 11–22.
- 16. *Stolarski, T. A.* Attrition of silicon nitride as a function of counterface material and contact zone kinematics / *T. A. Stolarski* // J. Mater. Sci. 2001. Vol. 36. P. 1911–1919.
- 17. *Kobayashi, K.* Current progress in Japan of advanced ceramics for high temperature application / *K. Kobayashi* // Materials & Design. 1990. Vol. 11. P. 59–70.
- 18. *Liu, X. J.* Microstructure and mechanical properties of silicon nitride ceramics prepared by pressureless sintering with MgO-Al₂O₃-SiO₂ as sintering additive / *X. J. Liu, Z. Y. Huang, Q. M. Ge ||* J. Eur. Ceram. Soc. 2005. Vol. 25. P. 3353–3359.
- 19. **Warren**, **R.** Ceramic Matrix Composites / R. Warren. New York, USA, 1992. P. 1–11, 38, 51, 106, 152.
- 20. *Cahn, R. W.* Encyclopedia of materials science and technology / *R. W. Cahn.* UK, 2001.
- 21. *King, A. G.* Ceramic technology and processing / A. G. King. New York, USA, 2002. P. 134–175, 231—290, 336.
- 22. **Pablos**, **A. D.** Correlation between microstructure and toughness of hot pressed Si_3N_4 ceramics seeded with β- Si_3N_4 particles / A. D. Pablos, M. I. Osendi, P. Miranzo // Ceram. Int. 2003. Vol. 29. P. 757–764.
- 23. **Abovyan, L. S.** Synthesis of alumina-silicon carbide composites by chemically activated self-propagating reactions / L. S. Abovyan, H. H. Nersisyan, S. L. Kharatyan // Ceram. Int. 2001. Vol. 27. P. 163–169.
- 24. **Yeh, C. L.** Use of Si_3N_4 as a reactant in preparation of TiN- Ti_5Si_3 composites by solid-state SHS reactions / C. L. Yeh, G. S. Teng // Alloys and Compounds. 2007. Vol. 429. P. 126–132.
- 25. **Bermudo, J.** Study of AlN and Si_3N_4 powders synthesized by SHS reactions / J. Bermudo, M. I. Osendi // Ceram. Int. 1999. Vol. 25. P. 607–612.
- 26. *Matovic, B.* Low temperature sintering additives for silicon nitride / *B. Matovic.* PhD thesis, Max-plank-institute Stuttgart, 2003.
- 27. **Swift, G. A.** Neutron diffraction study of in situreinforced silicon nitride during creep / G. A. Swift. PhD, California Institute of Technology Pasadena, California, March 2004.
- 28. **Ordonez, S.** The influence of amount and type of additives on $\beta \to \beta\text{-Si}_3N_4$ transformation / S. Ordonez // J. Mater. Sci. 1999. Vol. 34. P. 147–153.
- 29. **Dai, J.** Effect of the residual phases in β -Si₃N₄ seed on the mechanical properties of self-reinforced Si₃N₄ ceramics / *J. Dai, J. Li, Y. Chen // J. Eur. Ceram. Soc.* 2003. Vol. 23. P. 1543–1547.
- 30. **Xu, X.** Effects of α/β ratio in starting powder on microstructure and mechanical properties of silicon

- nitride ceramics / X. Xu, L. Huang, X. Liu // Ceram. Int. 2002. Vol. 28. P. 279–281.
- 31. **Nakamura**, **M.** Wear behaviour of α -Si₃N₄ ceramics reinforced by rod-like β -Si₃N₄ grains / **M.** Nakamura, K. Hirao, Y. Yamauchi // Wear. 2003. Vol. 254. P. 94–102.
- 32. **Ogata, S.** A comparative ab initio study of the ideal strength of single crystal α and β -Si₃N₄/S. Ogata, N. Hirosaki, C. Kocer // Acta Mater. 2004. Vol. 52. P. 233–238.
- 33. **Lee, C. J.** Effect of β -Si₃N₄ starting powder size on elongated grain growth in β -Si₃N₄ ceramics / C. J. Lee, J. I. Chae, D. J. Kim // J. Eur. Ceram. Soc. 2000. Vol. 20. P. 2667–2671.
- 34. **Kim, Y. C.** Effect of microwave heating on densification and $\alpha \rightarrow \beta$ phase transformation of silicon nitride / Y. C. Kim, C. H. Kim, D. K. Kim // J. Eur. Ceram. Soc. 1997. Vol. 17. P. 1625–1630.
- 35. **Sneary, P. R.** Effect of whisker aspect ratio on the density and fracture toughness of SiC whisker-reinforced Si_3N_4 / P. R. Sneary, Z. Yeh, M. J. Crimp // J. Mater. Sci. 2001. Vol. 36. P. 2529–2534.
- 36. *Guaay, V.* Processing and properties of pressurelesssintered Si₃N₄–SiC composites / *V. Guaay, S. Hampshire* // Mater. Process. Technol. — 1995. — Vol. 54. — P. 348–354.
- 37. **Haitao**, Y. Effect of MgO/CeO₂ on pressureless sintering of silicon nitride / Y. Haitao, G. Ling, Y. Runzhang // Mater. Chem. Phys. 2001. Vol. 69. P. 281–283.
- 38. **Yang**, **H.** Pressurelesss sintering of silicon nitride with magnesia and ceria / H. Yang, G. Yang, R. Yuan // Mater. Res. Bull. 1998. Vol. 33. P. 1467–1473.
- 39. **Penas, O.** Processing, microstructure, mechanical properties of Si_3N_4 obtained by slip casting and pressureless sintering / O. Penas, R. Zenati, J. Dubois // Ceram. Int. 2001. Vol. 27. P. 591–596.
- 40. **Bykov, Y. V.** Sintering of Si_3N_4 ceramics with additives containing yttrium and ytterbium oxides with microwave and traditional heating / Y. V. Bykov, O. I. Getman, V. V. Panichkina // Powder Metall. Metal. Ceram. 2001. Vol. 40. P. 112-120.
- 41. **Lu, F.** The effects of shock activation on sintering Si_3N_4 ceramics / F. Lu, Q. Cai, L. Lu // Mater. Process. Technol. 2004. Vol. 147. P. 90–93.
- 42. *Choi, H. J.* High temperature strength and oxidation behaviour of hot-pressed silicon nitride-disilicate ceramics / *H. J. Choi, J. G. Lee* // J. Mater. Sci. 1997. Vol. 32. P. 1937–1942.
- 43. *Lee, Y. I.* Effects of additive amount on microstructure and mechanical properties of silicon carbide-silicon nitride composites / Y. I. Lee, Y. W. Kim // J. Mater. Sci. 2001. Vol. 36. P. 699–702.
- 44. **Baldacim, S. A.** Mechanical properties evaluation of hot-pressed Si_3N_4 -SiC(w) composites / S. A. Baldacim, C. Santos, O. M. M. Silva // Int. J. of Refractory Metals & Hard Materials. 2003. Vol. 21. P. 233–239.
- 45. **Ewais, E. M. M.** 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 & β -Si₃N₄ / E. M. M. Ewais, M. A. A. Attia, A. A. Hegazy, R. K. Bordia // Ceram. Int. 2010. Vol. 36. P. 1327–1338.
- 46. **Bhandhubanyong, P.** Forming of silicon nitride by the HIP process / P. Bhandhubanyong, T. Akhadejdamrong // Mater. Process. Technol. 1997. Vol. 63. P. 277–280.
- 47. Hoffmann, M. J. Potential of the sinter-HIP-technique for the development of high-temperature resistant Si_3N_4

- ceramics / M. J. Hoffmann, A. Geyer, R. Oberacker // J. Eur. Ceram. Soc. 1999. Vol. 19. P. 2359–2366.
- 48. **Wan, J.** Spark plasma sintering of silicon nitride / silicon carbide nanocomposites with reduced additive amounts / J. Wan, R. G. Duan, A. K. Mukherjee // Scripta Mater. 2005. Vol. 53. P. 663–667.
- 49. *Jung, Y. G.* Fabrication of silicon nitride bilayer for roller bearing by plasma activated sintering / *Y. G. Jung, J. H. Shin, C. G. Ha* // Mater. Lett. 2002. Vol. 56. P. 1093–1097.
- 50. *Attia, M. A. A. X*-ray induced color change on dense yttria samples obtained by spark plasma sintering / *M. A. A. Attia, S. Garronib, D. Chiriu* [et al.] // J. Chem. Phys. Lett. 2015. Vol. 618. P. 108–113.
- 51. *Attia, M. A. A.* Effects of prior annealing on the spark plasma sintering of nanostructured Y_2O_3 powders / *M. A. A. Attia, R. Orrù, F. Delogu* [et al.] // J. Am. Ceram. Soc. 2015. P. 1–7. DOI: 10.1111/jace.13515.
- 52. **Lee, B. T.** Effect of sintering additives on the nitridation behavior of reaction-bonded silicon nitride / B. T. Lee, H. D. Kim // Mater. Sci. Eng. 2004. Vol. A364. P. 126–131.
- 53. *Albano, M. P.* Dispersion of aluminum hydroxide coated Si₃N₄ powders with ammonium polyacrylate dispersant / *M. P. Albano, L. B. Garrido, A. B. Garcia* // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2001. Vol. 181. P. 69–78.
- 54. *Vuckovic, A.* Effect of β -Si₃N₄ seeds on densification and fracture toughness of silicon nitride / *A. Vuckovic, S. Boskovic, B. Matovic //* Ceram. Int. 2006. Vol. 32. P. 303–307.
- 55. **Kitayama, M.** Modeling and simulation of grain growth in Si_3N_4 . II. The α - β transformation / M. Kitayama, K. Hirao, M. Toriyama // Acta Mater. 1998. Vol. 46. P. 6551–6557.
- 56. **Bonnie, L.** Shock-enhanced alpha to beta phase transformation in Si_3N_4 powders / L. Bonnie, A. Turner, N. Naresh // Mater. Sci. Eng. 1998. Vol. A256. P. 289–300.
- 57. **Huang, Y.** Effects of liquid medium and ball-milling on the surface group and aqueous dispersibility of Si_3N_4 powder / Y. Huang, J. Qing, T. Ma // Eur. Ceram. Soc. 2003. Vol. 23. —P. 985—990.
- 58. *Guicciardi, S.* Effects of testing temperature and thermal treatments on some mechanical properties of a Si₃N₄/TiN composite / *S. Guicciardi, V. Melandri, A. Bellosi* // Mater. Sci. Eng. 2003. Vol. A360. P. 35–45.
- 59. *Umehara, N.* Magnetic fluid grinding of HIP Si_3N_4 rollers / *N. Umehara, R. Komanduri* // Wear. 1996. Vol. 192. P. 85–93.
- 60. *Tatli, Z.* Low temperature densification of silicon nitride materials / *Z. Tatli, D. P. Thompson* // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. Vol. 27. P. 791–795.
- 61. **Demir, V.** Vacuum heat treatment of LiAlO₂ densified silicon nitride ceramics / V. Demir, D. P. Thompson // Materials and Design. 2006. Vol. 27. P. 1102–1107.
- 62. *Kleina, R.* Influence of additives content on the high temperature oxidation of silicon nitride based composites / *R. Kleina, V. Medrib, M. D. Bruta* // Eur. Ceram. Soc. 2003. Vol. 23. P. 603–611.
- 63. **German, M.** Model materials for liquid phase sintering the case for tungstain heavy alloys / M.

- *German, P. Suri* // Proceeding of the 4th international conference on science, technology and application of sintering France, 2005. P. 280–282.
- 64. **Kutz, M.** Handbook of Materials Selection / M. Kutz. New York, USA, 2002. P. 1113–1163.
- 65. Annual book of ASTM standards. 2006. Section 15. Vol. 15.01.
- 66. **Albakry, M.** Fracture toughness and hardness evaluation of three pressable all-ceramic dental materials / M. Albakry, M. Guazzato, M. V. Swain // Journal of Dentistry. 2003. Vol. 31. P. 181–188.
- 67. *Mukhopadhyay, A.* Pressureless sintering of ZrO₂–ZrB₂ composites: Microstructure and properties / *A. Mukhopadhyay* // Int. J. of Refract. Met. Hard Mater.—2006. P. 985–990.
- 68. **Santos, C.** Mechanical properties improvement related to the isothermal holding time in $\mathrm{Si}_3\mathrm{N}_4$ ceramics sintered with an alternative additive / C. Santos, K. Strecker, S. A. Baldacim // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2003. Vol. 21. P. 245–250.
- 69. **Baldacim, S. A.** Mechanical properties of ceramic composite / S. A. Baldacim, C. A. A. Cairo, C. R. M. Silva // Mater. Process. Technol. 2001. Vol. 119. P. 273–276.
- 70. **Sergejev, F.** Comparative study on indentation fracture toughness measurements of cemented carbides / F. Sergejev, M. Antonov // Proc. Estonian Acad. Sci. Eng. 2006. Vol. 12. P. 388–398.
- 71. *Inagaki, Y.* Synthesis and evaluation of anisotropic porous silicon nitride / *Y. Inagaki, Y. Shigegaki, T. Ohji* // J. Eur. Ceram. Soc. 2004. Vol. 24. P. 197–200.
- 72. **Dogan, C. P.** Microstructure and abrasive wear in silicon nitride ceramics / C. P. Dogan, J. A. Hawk // Wear. -2001. Vol. 250. P. 256–263.
- 73. **Monteverde**, **F.** Advances in microstructure and mechanical properties of zirconium diboride based ceramics / F. Monteverde, S. Guicciardi, A. Bellosi // Mater. Sci. Eng. 2003. Vol. A346. P. 310–319.
- 74. **Stathis, G.** Effect of firing conditions, filler grain size and quartz content on bending strength and physical properties of sanitary ware porcelain / G. Stathis, A. Ekonomakou, C. J. Stournaras // J. Eur. Ceram. Soc. 2004. Vol. 24. P. 2357–2366.
- 75. *Ewais, E. M. M.* Optimal conditions and significant factors for fabrication of soda lime glass foam from industrial waste using nano AlN / *E. M. M. Ewais, M. A. A. Attia, A. A. M. El-Amir, A. M. H. Elshenway, T. Fend // J.* Alloys Compd. 2018. Vol. 747. P. 408–415.
- 76. *Ewais, E. M. M.* Sintering responses of in-situ zirconia/mullite ceramic composite / *E. M. M. Ewais* // Am. Ceram. Soc. Bull. 2008. Vol. 86. P. 9101–9110. ■

Получено 11.03.20 © Мохамед А. А. Аттия, Эмад Мохамед М. Эвайс, 2020 г. Пер. — **С. Н. Клявлина** (OAO «Комбинат «Магнезит»)