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 Si₃N₄ методом горячего прессования. Керамический материал состоит из эквимолекулярной смеси α- и β-Si₃N₄ 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 Si₃N₄-керамики можно получить при введении в ее состав добавок разных количеств магнезиально-алюминатной шпинели. Кроме того, было обнаружено, что MgO-Al₂O₃-смесь внедряется в структуру Si₃N₄-керамики, благодаря чему ускоряется рост зерен, увеличивается количество удлиненных зерен β-Si₃N₄ и оптимизируется соотношение их геометрических размеров. В результате увеличения доли MgO относительно Al₂O₃ в структуре шпинели улучшаются свойства нитридной керамики. Установлено, что горячепрессованная Si₃N₄-керамика с вкраплениями частиц β-Si₃N₄ может успешно применяться для изготовления деталей автомобильных двигателей.

Ключевые слова: горячепрессованная Si₃N₄-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-

> ⊠ 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 до 1400 °С [8-12].

Рынок Si₃N₄ быстро растет, особенно в тех областях, в которых требуется структурная и химическая стойкость. Имеются сведения [3, 4, 13–18] об изделиях из Si₃N₄-керамики (детали газовых турбин и дизельных двигателей, роторы для турбокомпрессоров, режущие инструмен-

таолица 1. зерновои и химическии составы исходных порошков								
Порошок	d ₁₀ , мкм	d ₅₀ , мкм	d ₉₀ , мкм	Массовая доля, %				
				Ν	Si	0	Fe	С
α -Si ₃ N ₄	0,29	1,24	2.43	36,7	59,5	1,4	0,2	0,08
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 Si₃N₄керамики получают синтетическим путем. Существуют разные способы получения порошков Si₃N₄: 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-Si₃N₄ 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 Si₃N₄; 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 Si₃N₄-керамику с повышенной пластичностью и улучшенными механическими свойствами. С этой целью были проведены эксперименты по горячему прессованию эквимолекулярных смесей керамики α- и β-Si₃N₄ с разным количеством спекающей (уплотняющей) добавки MqO-Al₂O₃-шпинели. Изучены параметры уплотнения, микроструктура и механические свойства полученных материалов.

ХОД ЭКСПЕРИМЕНТА

Материалы

В качестве исходных порошков использованы порошки α -Si₃N₄ и β -Si₃N₄ (Fujlan Sinocera Advanced Material Co., Ltd, Китай), порошки MgO и Al₂O₃ предоставлены Арабским научным бюро, Египет. Характеристика порошков приведена в табл. 1.

Горячее прессование

Из Si₃N₄-порошков (α- и β-Si₃N₄) 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_{CO}) было выше, чем парциальное давление диоксида углерода (P_{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_{lc} 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 $K_{lc} = 0,0515 \cdot P/C \cdot 3/2$ или $K_{lc} =$ $= 0,0726 \cdot P/C \cdot 3/2$ соответственно, где C — длина трещины, измеренная от середины отпечатка пирамиды Виккерса; P — инденторная нагрузка, Н.

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; А — площадь поперечного сечения образца.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Микроструктура

38

По результатам исследования микроструктуры получали сведения о том, каким образом происходит уплотнение прессуемого горячим способом Si₃N₄-материала (α/β = 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:Al₂O₃ = 1,41: 3,59). Видно, что уменьшение доли MqO 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, д, е). 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 Si₃N₄-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 Si₃N₄-образцов 1 (*a*, *б*), 2 (*b*, *c*), 3 (*д*, *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 SiO₂ (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 $(Si_3N_4 + SiO_2 + примеси) + добавка <math display="inline">\downarrow$ Спекание $\beta - Si_3N_4 + жидкая фаза (SiO_2 + добавка + Si_3N_4)$ \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-Al₂O₃ к эквимолекулярным смесям α - и β -Si₃N₄ 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-Al₂O₃ с разным соотношением MgO:Al₂O₃ (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 (b) горячепрессованных Si₃N₄-образцов в зависимости от соотношения в них MgO:Al₂O₃

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:Al₂O₃ = 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 (К_{Ic})

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 Si₃N₄-образцов в зависимости от соотношения в них MgO:Al₂O₃ (*a*) и отпечаток пирамиды Виккерса на Si₃N₄-образце (*б*). Снимок сделан на микроскопе Nikon EPIPHOT 300

40

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 к половине длины диагонали углубления (*c/a*). Обычно считается, что если *c/a* ≥ 2, трещина полудисковая, если *c/a* < 2, трещина Палмквиста. В случае трещин Палмквиста вязкость разрушения *K*_{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. З. б. Трешины, получившиеся в результате излома при вдавливании (indentation fracture — IF) образцов, содержащих смеси MgO-Al₂O₃, приведены в табл. З. 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 *К*_{Ic} горячепрессованных образцов (рис. 4, *a*). Таким образом, К_{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 К_{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 $\rightarrow \beta$ -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 Si₃N₄-материала [22,

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

Образец	С, МКМ	а, мкм	c/a	Трещины
1	163	104,705	1,561339	Палмквиста
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. З, а. Видно, что более высокие значения К_{ис} 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 К_{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 *К*_{Iс} 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_{lc} (*a*), предел прочности при изгибе BS (б) и предел прочности при сжатии при комнатной температуре CCS (*в*) горячепрессованных Sl₃N₄-образцов в зависимости от соотношения в них MgO:Al₂O₃

С. Предел прочности при изгибе (BS)

Прочность на изгиб керамических образцов Si₃N₄, изготовленных методом горячего прессования и содержащих разные соотношения MgO:Al₂O₃, определяли с помощью испытания на изгиб в трех точках. Результаты (рис. 4, б) демонстрируют тенденцию соответствия с результатами по показателю K_{lc} и с ранее опубликованными данными [12, 73]. ВЅ и K_{lc} увеличились в присутствии спекающих добавок. Введением этих добавок удалось уменьшить размеры дефектов, ускорить образование мостиков между трещинами и активизировать механизм отклонения трещин с помощью удлиненных зерен β-Si₃N₄ [43].

Несмотря на увеличение K_{lc} 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, в. 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-TiB₂ 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 Si₃N₄ без спекающих добавок (образец 0) выгорел (не спекся) из-за трудностей, связанных со спеканием чистого Si₃N₄;

 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 Si₃N₄-образцах играет ключевую роль в механизме их упрочнения;

наблюдается сильная зависимость между
K_{1c} и образованием β-Si₃N₄. При более высоком содержании β-Si₃N₄ в виде удлиненных зерен K_{1c} повышается благодаря механизму образования мостиков между этими зернами с высоким коэффициентом пропорциональности;

 показатели BS и K_{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. — 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 Si_3N_4 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 -Si₃N₄ 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-Ti₅Si₃ 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 $\beta \rightarrow \beta$ -Si₃N₄ 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 Si₃N₄ / 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 Si_3N_4 -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 Si_3N_4 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 Si₃N₄. 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 Si₃N₄ 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 Si_3N_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** (ОАО «Комбинат «Магнезит»)