

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE
Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte
Silikātu materiālu institūts

Nataļja ŽILINSKA

Doktora studiju programmas „Ķīmijas tehnoloģija” doktorante

**SILĪCIJA NITRĪDA PULVERVEIDA NANOKOMPOZĪTU
SAĶEPINĀŠANAS TEHNOLOĢIJAS IZSTRĀDE**

Promocijas darbs

Zinātniskais vadītājs

Dr. habil. sc. ing.

Jānis GRABIS

Rīga, 2011

Disertācija izstrādāta Rīgas Tehniskās universitātes aģentūrā „RTU Neorganiskās ķīmijas institūts”.

Darba zinātniskais vadītājs:

Dr. habil. sc. ing.

Jānis GRABIS

Iesniegts aizstāvēšanai Rīgas Tehniskās universitātes
Promocijas Padomei P-02 2010. gadā.

ANOTĀCIJA

Promocijas darba nosaukums ir „Silīcija nitrīda pulverveida nanokompozītu saķepināšanas tehnoloģijas izstrāde”. Promocijas darbs uzrakstīts latviešu valodā, satur ievadu, literatūras apskatu, metodisko daļu, eksperimentālo daļu, secinājumus un literatūras sarakstu, kas ietver 140 literatūras avotus. Darbs ietver 129 lappuses, 72 attēlus un 31 tabulu. Literatūras apskatā ir apkopoti svarīgākie pētījumi par silīcija nitrīdu saturošu keramiku. Darba eksperimentālajā daļā veikti plazmas strūklā sintezētu silīcija nitrīdu saturošu nanopulveru kompozīciju kompaktēšanas pētījumi ar dažādiem saķepināšanas paņēmieniem un noteikta iegūtās keramikas struktūra un īpašības.

Noskaidrotas $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ nanodaļiņu kompozīta saķepināšanas likumsakarības, izmantojot tradicionālo saķepināšanu, karsto presēšanu un saķepināšanu saules enerģijas krāsnī, salīdzinājumā ar rūpnieciskiem kompozītiem.

Noskaidrota TiN, ZrO_2 un SiC nanodaļiņu piedevu nozīme $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ nanokompozītu materiālu mikrostruktūras veidošanā un mehānisko īpašību uzlabošanā.

Noskaidrota saķepināšanas piedevu ievadīšanas veida ietekme uz $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ nanodaļiņu kompozīta mikrostruktūras veidošanos, izmantojot karsto presēšanu.

Izstrādāts dažāda sastāva α -, β - sialonu kompaktēšanas paņēmiens un noteiktas iegūto materiālu mehāniskās īpašības.

Izdarīti secinājumi par silīcija nitrīdu saturošu nanopulveru izmantošanas iespējām nanostrukturētas keramikas izgatavošanā un nanopulveru pielietošanas priekšrocībām.

ANNOTATION

The title of the doctoral thesis is „Elaboration of sintering technology of silicon nitride based nanocomposites”. The thesis is written in Latvian, contains an introduction, literature review, methodological part, experimental part, conclusions and bibliography with 140 references. The thesis consists of 129 pages, 72 figures and 31 tables. Literature review summarizes the most important investigations of silicon nitride-based ceramics. Compaction of plasma synthesized silicon nitride-based particulate nanocomposite with different sintering

techniques, received ceramic structure and properties are investigated in the experimental part of the thesis.

The relationships of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ nanopowders composites sintering by conventional sintering, hot pressing and sintering in solar furnace in comparison with composites prepared from the industrial powders are determined.

The influence of TiN, ZrO_2 and SiC nanopowders additives on $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ nanocomposite materials microstructure formation and mechanical properties improvement is established.

The effect of introduction mode of sintering additives on the $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ nanopowders composites microstructure formation by hot pressing is found.

The α -, β - sialons compacting technique and mechanical properties of compacting materials are established.

The advantages of using of silicon nitride-based nanopowders for manufacture of nanostructured ceramics are presented.

Darba mērķis

Noskaidrot silīcija nitrīdu saturošu daļiņu nanokompozītu saķepināšanas likumsakarības salīdzinājumā ar rūpniecisko pulveru kompozītiem un iegūto materiālu parametrus (īpašības un mikrostruktūra) atkarībā no izmantotām piedevām un saķepināšanas paņēmiena.

Darba uzdevumi:

1. Noskaidrot $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ nanodaļiņu kompozīta saķepināšanas likumsakarības, izmantojot tradicionālo saķepināšanu, karsto presēšanu un saķepināšanu saules enerģijas krāsnī, salīdzinājumā ar rūpnieciskiem kompozītiem.
2. Noskaidrot TiN, ZrO_2 un SiC nanodaļiņu piedevu nozīmi $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ nanokompozītu materiālu mikrostruktūras veidošanā un mehānisko īpašību uzlabošanā.
3. Noskaidrot saķepināšanas piedevu ievadīšanas veida ietekmi uz $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ nanodaļiņu kompozīta mikrostruktūras veidošanos, izmantojot karsto presēšanu.
4. Izstrādāt dažāda sastāva α -, β - sialonu kompaktēšanas paņēmieni un noteikt iegūto materiālu mehāniskās īpašības.
5. Sniegt rekomendācijas labāko nanodaļiņu kompozītu sastāvu un saķepināšanas metožu izvēlei.

APZĪMĒJUMI

$S_{ip.}$ – pulveru īpatnējā virsma, m^2/g ;

d_{50} – vidējais daļiņu izmērs, nm;

CVD – ķīmiskā izgulsnēšana no gāzes/tvaiku fāzes (chemical vapor deposition);

... - R – sastāvi no rūpnieciskiem pulveriem;

$Si_3N_4-6\%Y_2O_3-3\%Al_2O_3$ – saīsināts sastāva $Si_3N_4 - 6 \text{ mas.\% } Y_2O_3 - 3 \text{ mas.\% } Al_2O_3$

pieraksts (tas pats attiecas arī uz citām kompozīcijām);

ρ – blīvums, g/cm^3 vai relatīvais blīvums, %;

RBS - reaktīvā saķepināšana (reaction bonded sintering) / RBSN - reaktīvi saistītais Si_3N_4 (reaction bonded Si_3N_4 ceramics);

S - saķepināšana bez spiediena (pressureless sintering) / SSN - saķepinātais Si_3N_4 (pressureless sintered Si_3N_4 ceramics);

GPS - saķepināšana paaugstinātā gāzes spiedienā (gas – pressure sintering) / GPSN - saķepinātais Si_3N_4 (gas – pressure sintered Si_3N_4 ceramics);

HP - karstā presēšana (hot pressing) / HPSN - karsti presētais Si_3N_4 (hot pressed Si_3N_4 ceramics);

HIP - karstā izostatiskā presēšana (hot – isostatic pressing) / HIPSN - karsti izostatiski presētais Si_3N_4 (hot – isostatic pressed Si_3N_4 ceramics);

SHS - pašizplatošā augsttemperatūras sintēze (self-propagating high temperature synthesis);

MCR - mehanokīmiskā sintēze (mechano-chemical reaction);

SPS - dzirksteļizlādes (plazmas izlādes) saķepināšana (spark plasma sintering).

SATURA RĀDĪTĀJS

SATURA RĀDĪTĀJS	7
I E V A D S	11
1. LITERATŪRAS APSKATS	12
1.1. Si_3N_4 kristāliskā struktūra un tipiskās īpašības.....	12
1.2. Si_3N_4 ieguves metodes.....	14
1.2.1. Tradicionālās Si_3N_4 ieguves metodes.....	14
1.2.2. Si_3N_4 nanopulveru ieguves metodes.....	21
1.3. Si_3N_4 saturošas keramikas ieguves metodes.....	25
2. METODIKA.....	32
2.1. Plazmoķīmiskā nanopulveru sintēze	32
2.2. Darbā izmantoto nanopulveru raksturojums.....	32
2.2.1. Silīcija nitrīda un to saturošu kompozīciju nanopulveri.....	32
2.2.2. Silīcija karbīdu saturošās nanokompozīcijas.....	37
2.2.3. Sialonus veidojošu nanopulveru kompozīcijas	39
2.3. Rūpnieciski iegūto pulveru kompozīcijas	41
2.4. Paraugu sagatavošana saķepināšanai.....	41
2.5. Keramisko materiālu ieguves metodes.....	44
2.5.1. Tradicionālā bezspiediena saķepināšana	44
2.5.2. Karstā presēšana	45
2.5.3. Karstā presēšana augstos spiedienos	47
2.5.4. Saķepināšana saules enerģijas krāsnī	48
2.5.5. Dzirksteļizlādes plazmas saķepināšana (SPS).....	51
2.6. Nanopulveru un materiālu pētīšanas metodes	53
3. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA	55
3.1. „ $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Me}_2\text{O}_3$ ” un „ $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Me}_2\text{O}_3$ – modifikatori” keramikas ieguve.....	55
3.1.1. Si_3N_4 nanopulverus saturošu materiālu bezspiediena saķepināšanas likumsakarības.....	55
3.1.2. Silīcija nitrīdu saturošu nanopulveru saķepināšana saules krāsnī.....	61
3.1.3. Si_3N_4 nanopulverus saturošu materiālu karstās presēšanas pētījumi.....	65
3.1.4. Si_3N_4 saturošās keramikas ar otrās fāzes piedevu ieguve ar karstās presēšana paņēmienu.....	67
3.2. $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ keramikas ieguve.....	75

3.2.1. Kompaktēšana ar karstās presēšanas paņēmienu.....	76
3.2.2. Kompaktēšana ar SPS paņēmienu	78
3.2.3. Kompaktēšana augstos spiedienos.....	80
3.3. Sialonu materiālu izstrāde	85
3.3.1. Sialonu materiālu bezspiediena saķepināšana	86
3.3.2. Sialonu kompaktēšana saules krāsnī	92
3.3.3. No dažāda sastāva nanopulveriem iegūtu sialonu kompaktēšanas pētījumi, izmantojot bezspiediena saķepināšanu	95
3.3.4. Sialonu kompaktēšana ar karstās presēšanas paņēmienu	103
3.3.5. Kompleksi B sērijas sialonu pētījumi ar bezspiediena un SPS kompaktēšanas paņēmienu.....	107
4. KOPSAVILKUMS.....	116
LITERATŪRAS SARAKSTS	118

Zinātniskā nozīmība

- Kompleksu pētījumu rezultātā par Si_3N_4 saturošas keramikas izstrādi, izmantojot dažādas saķepināšanas metodes, noteiktas likumsakarības, kas saista daļiņu kompozītu sagatavošanu, to dispersitāti, sastāvu, homogenitāti, saķepināšanas paņēmieni, procesa temperatūru ar iegūtās keramikas blīvumu, mikrostruktūru, fāžu sastāvu un mehāniskām īpašībām.
- Parādīta vienpakāpes plazmoķīmiskā procesā iegūto Si_3N_4 saturošo nanokompozītu priekšrocība saķepināšanas aktivēšanā, sīkgraudainas mikrostruktūras veidošanā un mehānisko īpašību paaugstināšanā, salīdzinot ar rūpniecisko un nanopulveru mehānisko maisījumu. Noteikts, ka būtisku Si_3N_4 keramikas lieces izturības paaugstinājumu nodrošina pagarinātu β - Si_3N_4 vai β – sialonu kristālu veidošanās 1600 – 1750 °C augstā temperatūrā.

Praktiskā nozīme

- Vienkāršota silīcija nitrīda keramikas izejvielu – nanopulveru kompozītu sagatavošanas tehnoloģija.
- Nanokompozītu pielietošana nodrošina saķepināšanas temperatūras pazemināšanu bezspiediena procesā, salīdzinot ar rūpniecisko pulveru kompozītiem.
- Izstrādātās kompozītu keramikas viendabīgums, blīvums un diegveida kristālu klātbūtne nodrošina paaugstinātas materiālu mehāniskas īpašības 1000 °C ekspluatācijas temperatūrā.

Darba praktiskais pielietojums

- Darba rezultāti izmantoti antifrikcijas materiālu, tai skaitā, sausās berzes lodīšu gultņu izstrādē EK projekta „TRANSNANOPOWDER” ietvaros.
- Izstrādātās silīcija nitrīda un sialonu keramikas izmantotas apstrādes instrumentu un augsttemperatūras konstrukcijas materiālu izgatavošanai „NANOCERAM” un „CARCIM” projektu ietvaros.

Aprobācija

Darba rezultāti ziņoti starptautiskās konferencēs “NANO ‘05” (2005, Brno), “NANOVED 2006 - NENAMAT” (2006, Stara Lesna), 15. Starptautiskā Baltijas valstu konferencē “Engineering materials & Tribology – Baltmattrib 2006” (2006, Tallina), International Baltic sea region conference “Functional materials and nanotechnologies” (2007, Rīga), starptautiskā konferencē “Materials Science of refractory compounds: achievements and problems” (2008, Kijevā), 5th International conference „Materials and coatings for extreme performances : Investigations, Applications, Ecologically Safe Technologies for Their Production and Utilization”, (2008, Big Yalta), RTU 48. konferencē “Scientific proceedings of Riga Technical University, Materials Sciences and Applied Chemistries” (2008, Rīga), International Baltic sea region conference „Functional Materials and Nanotechnologies 2009”, (2009, Rīga), 6th International conference „Materials and coatings for extreme performances”, (2010, Big Yalta), 19. Starptautiskā Baltijas valstu konferencē “Materials Engineering & Tribology – Baltmattrib 2010” (2010, Rīga)

I EVADS

Viens no materiālzinātnes uzdevumiem ir iegūt tādus jaunus materiālus, kuru fizikāli ķīmiskās un mehāniskās īpašības spētu nodrošināt arvien pieaugošās prasības tehnisko un zinātnisko uzdevumu risināšanā vai arī ļautu vienkāršot jau esošās tehnoloģijas. Silīcija nitrīds (Si_3N_4) ir keramiskais materiāls ar ļoti plašu pielietojuma spektru, sākot ar elektronisko rūpniecību un beidzot ar aviācijas, kosmisko un auto rūpniecību [1]. Silīcija nitrīda un oksinitrīda keramikai ir raksturīga [2] :

- stabili augsta mehāniskā izturība augstās temperatūrās;
- laba siltumvadītspēja;
- ķīmiskā izturība oksidējošā vidē;
- stabilitāte metālu (Al, Mg, Zn, Pb) kausējumos;
- izturība pret skābju (HCl, HF, H_2SO_4) iedarbību;
- augsta termiskā trieciena izturība;
- mazs termiskās izplešanās koeficients;
- augsta nodilumizturība un zems berzes koeficients.

Pirmās ziņas par silīcija nitrīda ieguvu minētas jau pirms simts gadiem, bet blīva keramika iegūta 1961. gadā [3] ar karstās presēšanas paņēmieni. Lieli panākumi silīcija nitrīda keramikas ieguves un pielietojumu pētījumos ir sasniegti pēdējos 30 gados, dodot lielu progresu keramisko materiālu pielietojumā tautsaimniecībā. Visas iepriekš pieminētās pozitīvās silīcija nitrīda materiālu īpašības izpaužas vienīgi tad, ja materiāls ir pilnīgi blīvs. Silīcija nitrīds ir kovalents savienojums, kam raksturīga zema difūzijas aktivitāte, tādēļ blīva materiāla ieguve ar parastajām kompaktēšanas metodēm praktiski nav iespējama. Daļēji šīs problēmas var atrisināt, izmantojot dažādus karstās presēšanas tehnikas paņēmienus, saķepināšanu paaugstināta slāpekļa spiediena apstākļos vai izmantojot dažādas saķepināšanu veicinošas piedevas un nanoizmēru pulverus.

1. LITERATŪRAS APSKATS

1.1. Si₃N₄ kristāliskā struktūra un tipiskās īpašības

Vēl nesen bija pazīstamas tikai divas silīcija nitrīda kristāliskās modifikācijas: α un β (1.1. tabula). Abām modifikācijām ir tipiska augsta termiskā un ķīmiskā stabilitāte un augsta mehāniskā izturība, kas saglabājas arī temperatūrās virs 1000 °C. 1999. gadā, izmantojot augstu spiedienu tehnoloģijas, pirmoreiz tika iegūta jauna silīcija nitrīda fāze – kubiskais silīcija nitrīds ar špineļa struktūru: γ - Si₃N₄ (1.1. c att.) [4]. Šāda materiāla ieguvei ir nepieciešami augsti spiedieni (> 15 GPa) un temperatūras (2000 °C). Sagaida, ka jaunajam materiālam varētu būt unikāls fizikāli ķīmisko īpašību kopums, kas ļaus ievērojami paplašināt uz silīcija nitrīdu bāzēto materiālu pielietojuma iespējas. Būtisks ierobežojums plašākai γ - Si₃N₄ izmantošanai patlaban ir augstie sintēzei nepieciešamie spiedieni, kas neļauj šo materiālu izgatavot lielos daudzumos, izmantojot statiskos augsta spiediena agregātus.

Galvenais silīcija nitrīda struktūras elements ir SiN₄ tetraedrs. Silīcija atoms ir tetraedra centrs ar četriem slāpekļa atomiem katrā virsotnē. SiN₄ tetraedri savā starpā ir savienoti ar virsotnēm tādā veidā, lai katrs slāpekļa atoms būtu kopējs trim tetraedriem. Līdz ar to katram slāpekļa atomam blakus ir trīs silīcija atomi. α - un β - Si₃N₄ strukturālās atšķirības var izskaidrot ar atšķirīgu Si-N slāņu izvietojuma (kārtējuma) secību. Tetraedri ir savienoti savā starpā, veidojot sešu locekļu gredzenus, kas aptver lielus tukšumus. Šīs galvenās plaknes veido pamatelementus abām nitrīda struktūrām (α - un β - Si₃N₄) (1.1. a,b att.). α - Si₃N₄ struktūra veidojas, galvenajām plaknēm izvietojoties secībā ABCDABCD, bet β - Si₃N₄ struktūra – šīm plaknēm izvietojoties ABAB secībā [5].

1.1. tabulā ir dota silīcija nitrīda struktūra un tās galvenie parametri.

1.1. tabula

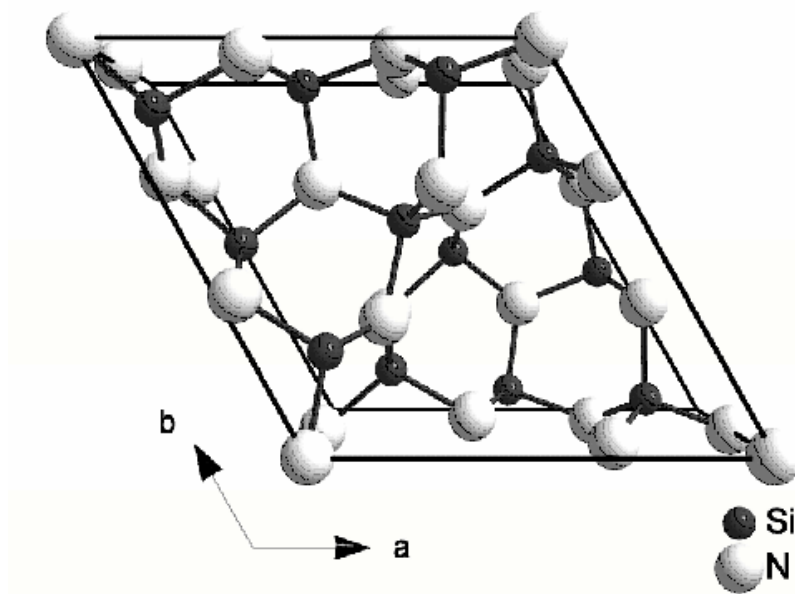
Si₃N₄ modifikāciju kristāliskā struktūra un režģa parametri

Modifikācija	α - Si ₃ N ₄	β - Si ₃ N ₄	γ - Si ₃ N ₄
Telpiskā grupa	P31 _C	P6 ₃ vai P6 ₃ /m	Fd3m
Režģa parametri			
a (nm)	0.7818(3)	0.7595(1)	0.7738
c (nm)	0.5591(4)	0.29023(6)	-

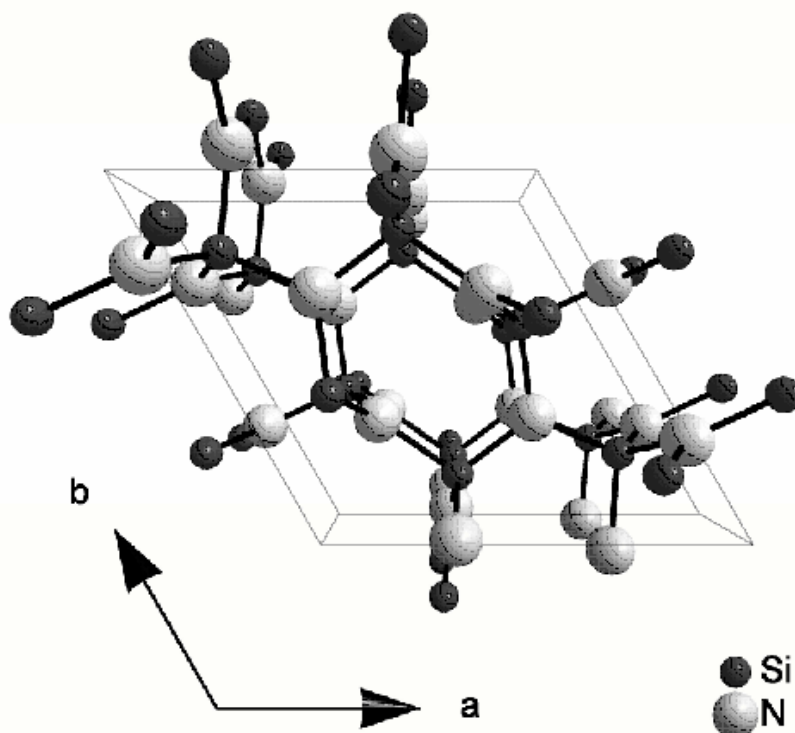
β - Si₃N₄ struktūrā veidojas „c” asij paralēli kanāli ar diametru apmēram 0,15 nm, kas ļauj sasniegt lielu atomu difūzijas ātrumu, salīdzinot ar α - Si₃N₄. α - Si₃N₄ (nitrīdā) šie kanāli

pārvēršas tukšumos starp tuvākajiem septiņiem blakus esošiem slāpekļa atomiem. α - un β - Si_3N_4 formām ir attiecīgi trigonālā un heksagonālā simetrija.

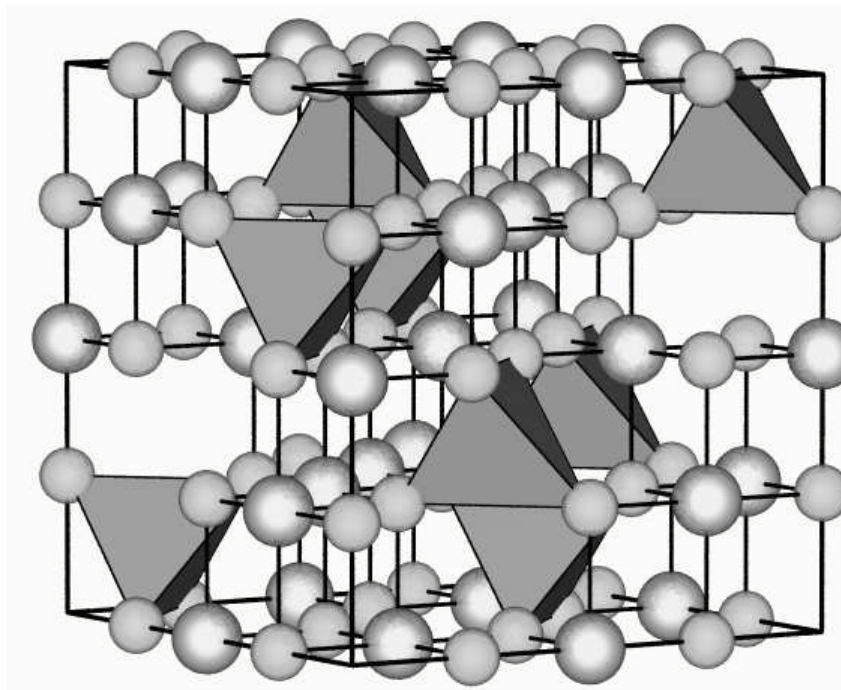
α - Si_3N_4 struktūra pieder $P31_C$ telpiskajai grupai, kas sastāv no 28 atomiem šūnas vienībā (1.1.a att.). Šie režģa parametri ir ļoti jutīgi pret struktūrā izšķīdušo skābekli.



a) α - Si_3N_4 kristāliskās struktūras projekcija c ass virzienā



b) β - Si_3N_4 kristāliskās struktūras projekcija c ass virzienā



c) γ - Si_3N_4 (špineļa tipa) kristāliskā struktūra

1.1. att. Si_3N_4 kristāliskā struktūra (silīcija atomi – mazākās tumši pelēkās krāsas lodītes, slāpekļa atomi - lielākās gaiši pelēkās krāsas lodītes) [6]

Līdztekus Si_3N_4 ir pazīstama ļoti būtiska tā savienojumu klase - tā saucamie sialoni. Sialoni ir cietie šķīdumi, kas ir izostrukturāli ar attiecīgi α - un β - Si_3N_4 . Aizvietojojot daļu Si un N ar Al un O β - Si_3N_4 (nitrīdā), veidojas cietais šķīdums, ko sauc par β - sialonu. β - sialona formula vispārīgā veidā ir $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-z}$, kur „z” var mainīties no 0 līdz 4,2. α - sialons ir otrs cietais šķīdums, kas veidots uz α - Si_3N_4 struktūras bāzes. Šī cietā šķīduma formula ir $\text{M}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$, kur M ir metāla jons ar vērtību $p+$ un $x = m/p$, bet m raksturo Si-N saišu skaitu α - Si_3N_4 (nitrīdā), kuras ir aizvietotas ar Al-N saitēm, un n raksturo Si-N saišu skaitu, kas aizvietotas ar Al-O saitēm [7].

1.2. Si_3N_4 ieguves metodes

1.2.1. Tradicionālās Si_3N_4 ieguves metodes

Tā kā dabā silīcija nitrīds ir reti sastopams, visi Si_3N_4 saturošie materiāli iegūti sintētiski. Ir zināmi samērā daudzi Si_3N_4 pulveru ieguves paņēmieni, kurus varētu sagrupēt četros galvenajos atšķirīgajos procesos (skat. 1.2. tab.) [8, 9]:

Galvenie silīcija nitrīda ieguves procesi

Metode	Ķīmiskais process
Tiešā silīcija nitrēšana	$3 \text{ Si} + 2 \text{ N}_2 \Rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$
Silīcija oksīda karbotermālā reducēšana	$3 \text{ SiO}_2 + 6 \text{ C} + 2 \text{ N}_2 (\text{NH}_3) \Rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 6 \text{ CO} \uparrow$
Sintēze gāzes fāzē : a) diimīdu sintēze un pirolīze, b) hlorīdu, silānu reducēšana un nitrēšana	$\text{SiCl}_4 + 6 \text{ NH}_3 \Rightarrow \text{Si}(\text{NH})_2 + 4 \text{ NH}_4\text{Cl} \uparrow$ $3 \text{ Si}(\text{NH})_2 \Rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 2 \text{ NH}_3 \uparrow$ $3 \text{ SiCl}_4 + 4 \text{ NH}_3 \Rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12 \text{ HCl} \uparrow$ $3 \text{ SiH}_4 + 4 \text{ NH}_3 \Rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12 \text{ H}_2 \uparrow$

Reakcijas apstākļus var variēt, iegūstot pulverus ar dažādu kristalizācijas pakāpi, α -/ β -attiecību, morfoloģiju, daļiņu lielumu, daļiņu lieluma sadalījumu un piemaisījumu daudzumu.

Šie procesi ir realizējami ar dažādiem paņēmieniem:

- 1) tiešā silīcija nitrēšana (sintēze no elementiem):
 - a) cietās fāzes reakcija krāsnī;
 - b) SHS process (daļēji ar šķidrās fāzes klātbūtni);
 - c) plazmas process;
 - d) mehanokīmiskais process.
- 2) silīcija oksīda karbotermālā reducēšana:
 - a) krāsns process;
 - b) plazmas process, loka izlādes krāsns.
- 3) sintēze no gāzes fāzes:
 - a) no hlorīdiem;
 - b) no silāniem un hlorsilāniem;
 - c) sadalot (pirolizējot) silīcijorganiskos savienojumus (silīcija aminohlorīdus, diimīdus).

Tos var realizēt kā:

- a) krāsns procesus (CVD - chemical vapor deposition);
- b) plazmas procesus;

c) ar lāzeru iniciētus procesus.

Si₃N₄-TiN kompozīciju ieguvei izmanto:

- gāzes fāzes reakcijas paņēmieni [10];
- Si₃N₄ un titāna pulvera augsti enerģētisko malšanu [11].

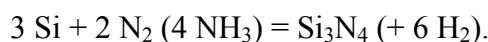
Si₃N₄/SiC kompozītu ieguvei izmanto:

- amorfus vai kristāliskus kompozītos pulverus [12, 13, 14],
- SiC sintēzi *in situ* saķepināšanas laikā [15],
- polimēru savienojumus [16, 17, 18].

Tālāk ir uzskaitīti konkrēti Si₃N₄ pulveru ieguves paņēmieni [19]. Vispārīgā veidā Si₃N₄, tāpat kā citus nitrīdus, var iegūt ar slāpekli vai slāpekli saturošu gāzi iedarbojoties uz elementāro silīciju, silīcija oksīdu, halogēnīdiem vai Si - ūdeņraža savienojumiem (silāniem):

Tiešā silīcija nitrēšana [20 - 24]:

Silīcija reakcija ar slāpekli vai amonjaku ir vispazīstamākais Si₃N₄ ieguves paņmiens:



Silīcija nitrēšanu [20, 21] veic slāpekļa, slāpekļa-ūdeņraža vai amonjaka atmosfērā temperatūrās virs 1100 °C, bet zemāk par silīcija kušanas temperatūru (1400 °C).

Reakcijas ātrumu nosaka slāpekļa difūzijas ātrums caur silīcija nitrīda kārtiņu, kas izveidojas uz Si daļiņām procesa sākuma stadijā. Procesu efektivitāti palielina, izmantojot pēc iespējas smalkākus Si pulverus.

Iegūtā silīcija nitrīda daļiņu izmēri ir līdzīgi izmantotās izejvielas daļiņu izmēriem.

Galvenais reakcijas produkts ir α- fāze. Tā kā β- fāze veidojas šķidrās fāzes klātbūtnē, tad β- Si₃N₄ veidošanās notiek vai nu tādu piemaisījumu klātbūtnē, kas veicina zemtemperatūras eitektikas veidošanos, vai nitrējot temperatūrās, kas ir augstākas par silīcija kušanas temperatūru. Šī ir eksotermiska reakcija, un ir ļoti grūti kontrolēt silīcija nitrēšanas temperatūru.

Gala produkta tīrība ir atkarīga no izmantoto reaģentu tīrības. Reakcijas ātrums lielā mērā ir atkarīgs no Si pulvera īpatnējās virsmas un pieaug, samazinoties daļiņu izmēriem. Lai uzlabotu Si₃N₄ pulvera saķepšanas spējas, šis materiāls ir jāmaļ un ķīmiski jāattīra.

Silīcija pulvera nitrēšanas paņēmieni plaši izmanto rūpniecībā - tā sauktais ***H.C.Starck*** – ***process*** [8]:

Temperatūrās zem 1450 °C veidojas α - Si_3N_4 . Tālāk ir nepieciešama slapjā malšana (attritors, Fe- lodes). Beigās iegūst smalku Si_3N_4 pulveri, kas jāapstrādā ar HCl, lai atdalītu Fe piemaisījumus, un ar HF, lai samazinātu skābekļa saturu produktā.

Procesa trūkums: nepieciešama malšana. Kā trūkums ir jāmin arī plašais daļiņu lieluma sadalījums gala produktā.

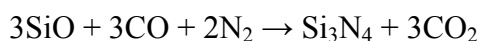
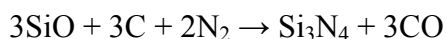
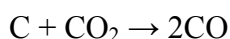
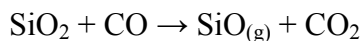
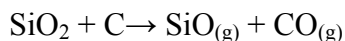
Siltumu, kas izdalās eksotermiskās reakcijas laikā, izmanto Si_3N_4 pašizplatošās augsttemperatūras sintēzes (SHS) procesā [24]. Sintēzi iniciē, lokāli sakarsējot Si daļiņas līdz 1300 °C temperatūrai paaugstināta slāpekļa spiediena atmosfērā. Reakcijā izdalītais siltums sakarsē tālākās Si daļiņas, sekmējot Si_3N_4 veidošanos un procesa pakāpenisku izplatīšanos pa visu Si tilpumu. SHS process ir enerģētiski ļoti izdevīgs, jo tā veikšanai ir nepieciešama minimāla enerģija. Tomēr procesa apgrūtinātās kontrolējamības un ievērojamās β - fāzes satura dēļ SHS paņēmiens nav izmantojams augstas kvalitātes Si_3N_4 pulvera ieguvei. Procesā gaitā veidojas aglomerēts Si_3N_4 , kurš pēc tam ir jāsmalcina. Gala produkta kvalitāte ir atkarīga no izejas materiālu tīrības, nitrētā produkta malšanas un papildus pulvera ķīmiskās attīršanas.

Silīcija dioksīda karbotermālā reducēšana (nitrēšana oglekļa klātbūtnē) [25 - 31]:

Karbotermālā nitrēšana [25] bija pirmā metode, ko izmantoja Si_3N_4 ieguvei. Procesā pamatā ir oglekļa un silīcija oksīda pulveru izejas maisījuma nitrēšana temperatūrās starp 1400 un 1500 °C. Kopējā reakcija, kas uzdota 1.2. tabulā,



reāli notiek caur vairākām starpreakcijām:



Ar karbotermālās reducēšanas paņēmieni iegūto Si_3N_4 pulveru raksturojums ir atkarīgs no daudziem faktoriem, piem., C/SiO₂ attiecības, slāpekļa plūsmas ātruma, reakcijas temperatūras, oglekļa un silīcija dioksīda daļiņu izmēra un īpatnējās virsmas un dažādu piemaisījumu klātbūtnes. Silīcija dioksīda un oglekļa kā izejmateriālu izmantošanas dēļ šis paņēmiens ir samērā lēts, salīdzinot ar metāliskā silīcija pulveri, tomēr ar šo paņēmieni grūti iegūt tīru silīcija nitrīdu.

No SiO₂ reakcijā ar oglekli un slāpekli veidojas pārsvarā α- Si₃N₄ kristāliskā modifikācija. Ņemot oglekli pārākumā, produktā parasti paliek oglekļa atliekas. No tā var atbrīvoties, kontrolēti oksidējot produktu. Diemžēl nedaudz oksidējas arī nitrīds. Oglekļa un skābekļa piemaisījumi būtiski ietekmē nitrīda turpmākās apstrādes iespējas.

Karbotermālo nitrēšanu izmanto firma „Toshiba” Si₃N₄ sintēzei (*Toshiba - process*) [8]: process notiek temperatūrās zem 1450 °C. C:SiO₂ attiecība ir mazāka par 3. Iespējams organizēt nepārtrauktu procesu.

Procesa priekšrocības: iespēja iegūt smalku pulveri.

Procesa trūkums: palielināts oglekļa saturs gala produktā, neskatoties uz brīvā oglekļa oksidēšanu (izdedzināšanu) 700 °C temperatūrā.

Sintēze gāzes fāzē:

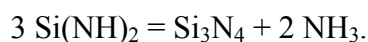
a. **Metāla hlorīda pārstrāde un termiskā sadalīšana (pirolīze)** - diimīdu sintēzes un termiskās sadalīšanas process [32]:

Diimīdu termiskās sadalīšanas process sastāv no trim galvenajām stadijām: 1) diimīda sintēzes; 2) diimīda termiskās sadalīšanas un 3) produkta kristalizācijas.

Pirmajā stadijā notiek silīcija tetrahlorīda un amonjaka šķidrās fāzes reakcija uz virsmas vai gāzes fāzē un tās rezultātā veidojas silīcija diimīds (Si(NH)₂) un amonija hlorīds (NH₄Cl). Silīcija tetrahlorīds ļoti viegli reaģē ar amonjaku, turklāt jau zemās temperatūrās inertā atmosfērā:



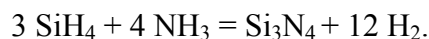
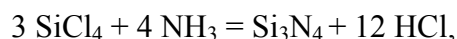
Nākamajā procesa stadijā Si(NH)₂ termiski sadala temperatūrās ap 1000 °C, kā rezultātā iegūst amorfu silīcija nitrīdu:



Pēdējās stadijas gaitā amorfo produktu kristalizē (kalcinē) 1300-1500 °C temperatūru robežās, kā rezultātā veidojas α- Si₃N₄ pulveris [33, 34]. Iegūtajam pulverim ir raksturīgs submikrometru daļiņu lielums ar izoaksiālu daļiņu formu un augsts α- fāzes saturs. Ar šo paņēmieni, tāpat kā izgulsnējot no gāzes fāzes, var iegūt ļoti tīrus nitrīda pulverus.

b. **Hlorīdu, silānu reducēšana un nitrēšana** [35 - 37]

Sintēzei no gāzes (tvaika) fāzes 800-1400 °C temperatūru intervālā ir vairāki paveidi. Parasti kā izejmateriālu izmanto SiCl₄ vai SiH₄ (silānu) un amonjaku, kuriem reaģējot veidojas amorfs Si₃N₄:



Amorfā pulvera kristalizācija notiek 1300-1500 °C robežās. Neatņemama šā procesa stadija ir arī produkta deaglomerācija [35].

Šajās reakcijās daļēji veidojas α - Si_3N_4 , bet pārsvarā veidojas amorfs Si_3N_4 , kuru kristalizē, termiski apstrādājot. Vienlaicīgi notiek arī produkta attīrīšanās no hlora saturošiem savienojumiem. Iegūtajam produktam raksturīga augsta tīrība.

Kā gāzes fāzes reakcijas izmantošanas piemēru rūpniecībā var minēt tā saukto **GTE-Sylvania - procesu**:

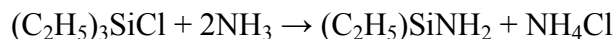
kurā izmanto gāzveidīgos Si saturošos savienojumus – silīcija hlorīdu vai silānu.

Nitrīds veidojas smalka, amorfā pulvera veidā.

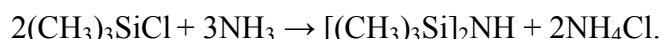
Trūkums: korozijas problēmas ar SiCl_4 un HCl .

Ir zināms vēl viens silīcija nitrīda ieguves paņēmieni, kurā kā izejvielu izmanto silazānus.

Zināms, ka hlorsilāni reaģē ar amonjaku vai amīniem, veidojot sililamīnus (*silylamine* angl. val.) [38]:



vai arī silazānus - vielas, kas satur Si - N - Si saites, kas veidojas šādi:



Svarīgi, ka sililamīnu stabilitāte, salīdzinot ar silazānu, pieaug līdz ar silazānu funkcionālās grupas izmēriem un struktūru [39]. Silazānu pārvēršanās rezultātā iegūti dažādas formas Si_3N_4 pulveri. Plānas plēvītes, kuru biezums mazāks par 1 μm , iegūtas, sadalot heksametildisilazāna/ NH_3 un tris(dietilaminohlor)silāna/ NH_3 gāzveida maisījumus, izmantojot ķīmiskās izgulsnēšanas no tvaiku fāzes (CVD) tehnoloģiju [40, 41]. α - Si_3N_4 diegu kūlīšus ar diametru ap 1,3 μm ieguva 1400 °C temperatūrā, pirolizējot heksafenilciklotrisilazīnu slāpekļa atmosfērā [42].

Amorfu Si_3N_4 nanopulveru izmantošanai ir vairāki trūkumi: poraināka un defektiem bagātāka daļiņu struktūra, mazāks presēto paraugu blīvums, palēnināta daļiņu izvietojšanās struktūrā, liels sarukums un šaurs saķepšanas temperatūras intervāls [8].

Tas ir novērstas **Baysinid ST procesā** (no hlorsilāniem).

Tā ir gāzes fāzes reakcija 300-1600 °C temperatūru diapazonā, kurā veidojas amorfs Si₃N₄, kas kristalizējas 1200-1500 °C. Tā rezultātā iegūst produktu „Baysinid ST”, kas ir viens no visplašāk izmantotajiem Si₃N₄ produktiem.

Ar augstākminētajiem paņēmieniem iegūtie produkti ļoti stipri atšķiras savā starpā gan pēc daļiņu izmēra un daļiņu morfoloģijas, gan fāžu sastāva un tīrības. Variējot sintēzes parametrus, arī viena sintēzes paņēmiena robežās var iegūt produktu ar ļoti atšķirīgiem materiāla kvalitātes rādītājiem.

Tipisks ar dažādiem paņēmieniem iegūtu komerciālu silīcija nitrīda pulveru raksturojums dots **1.3.** tabulā.

1.3. tabula

Raksturīgākās ar dažādiem paņēmieniem iegūtu Si₃N₄ pulveru īpašības
(dati ņemti no firmu reklāmas prospektiem [8, 43, 44])

Metode	Tiešā silīcija nitrēšana	Sintēze no gāzes fāzes	Silīcija oksīda karbotermālā reducēšana	Diimīdu sintēze
Īpatnējā virsma, (m ² /g)	8-25	4	4 - 10	10 - 13
Skābekļa saturs, (masas %)	1,0-2,0	1,0	1,6 - 3	1,4 -1,5
Oglekļa saturs (masas %)	0,1-0,4	-	0,9-1,1	0,1
Metālu (Fe, Al, Ca) piemaisījumi (masas %)	0,07-0,15	0,03	0,06	0,005
Kristalizācijas pakāpe (%)	100	60	100	100
$\alpha/(\alpha + \beta)$ (%)	95	95	98	85 - 95
Morfoloģija	izoaksiāls	izoaksiāls + adatveida	izoaksiāls + adatveida	izoaksiāls

β- sialonu sintēzei izmanto arī oksīdu cietās fāzes reakciju ar oglekli 1100-1450 °C temperatūrās slāpekļa atmosfērā [45]. Ir vispārpieņemts, ka β-sialona fāzei piemīt diegveida kristālu morfoloģija, kas nodrošina sajūgtu mikrostruktūru. Tāpat ir konstatēts, ka šis mikrostruktūras veids ļauj uzlabot mehāniskās īpašības, kā arī plaisizturību. Ilgu laiku

uzskatīja, ka α -sialons eksistē tikai izoaksiālu kristālu veidā, līdz 1995. gadā eksperimentāli pārliecinājās, ka eksistē arī α -sialons ar pagarinātu kristālu morfoloģiju [46-48]. Tomēr līdz pat šai dienai β -Si₃N₄ un β -sialonu plaši izmanto lielos daudzumos galvenokārt tādēļ, ka tie ir pietiekami cieti un tiem piemīt spēja vieglāk veidot mikrostruktūru ar augstu plaisizturību.

1.2.2. Si₃N₄ nanopulveru ieguves metodes

Visas klasiskās rūpnieciskās Si₃N₄ ieguves metodes ļauj iegūt pulverus ar mikrometru vai submikrometru daļiņu izmēru. Daudzie dažādu nanopulveru izmantošanas piemēri, tostarp nano-Si₃N₄ [44, 49 - 54], rāda, ka nanopulveru pielietošanai keramisko materiālu ieguvē ir daudzas priekšrocības, salīdzinot ar tradicionāliem rūpnieciskiem pulveriem, t.sk., iespēja pazemināt materiālu ieguves temperatūru [55, 56], mainīt materiāla mikrostruktūru un uzlabot daudzas materiāla mehāniskās un citas funkcionālās īpašības.

Praktiski visi nanopulveru ieguves paņēmieni balstās uz tiem pašiem četriem ķīmiskajiem procesiem, ko lieto tradicionālo rūpniecisko pulveru ieguvē (skat. 1.2. tabulu), tikai izmantojot jaunu tehniku.

Pašlaik zināmās nano-Si₃N₄ ieguves metodes ir mehanokīmiskā sintēze (augsti enerģētiskā malšana) [57], lāzera sintēze [58] un plazmas sintēze [59]. Vēl viens nanopulveru ieguves paveids ir ķīmiskās tvaiku kondensācijas (CVD) paņemiens, ko gan vairāk izmanto nanopārklājumu ieguvei.

Si₃N₄ nanopulveru ieguvei izmanto:

- 1) ķīmisko izgulsnēšanu no tvaiku fāzes (CVD) zemā spiedienā no SiF₄ un NH₃ [60 - 62];
- 2) ķīmisko izgulsnēšanu no tvaiku fāzes (CVD) no SiH₄ un NH₃ [63], procesu iniciējot ar CO₂ lāzeru;
- 3) termiskās plazmas sintēzi, izmantojot SiCl₄ / silānu un NH₃ [64 - 70];
- 4) ķīmiskās reakcijas starp SiCl₄ un NH₃ caurplūdes reaktorā ar karstām sienām [71].

Izgulsnēšanas metodei no tvaiku fāzes zemā spiedienā (LPCVD – low pressure CVD) ir nepieciešama dārga aparatūra un procesa ātrums nav liels reaģentu zemā parciālā spiediena dēļ. Procesos, kur kā izejvielu izmanto dārgos silānus, CO₂ lāzeri un plazmas metodes ir perspektīvākas augstas tīrības pulveru ieguvē.

Lai gan gāzes fāzes SiCl₄-NH₃ reakciju plaši izmanto liela mēroga ražošanā, silīcija nitrīds vienmēr satur blakus produktu - NH₄Cl, ko pēc tam jāatdala. Mūsdienās priekšroku

dod silīcija monoksīda (SiO) amonolīzes procesam, kurā lieto vienkāršas izejvielas, lai iegūtu lētu nanoizmēru silīcija nitrīda pulveri [72].

Šim procesam ir vairākas priekšrocības: zema izejmateriālu cena (SiO vai Si/ SiO₂ maisījums [72] un NH₃), kā arī zemas ražošanas izmaksas, jo sintēze notiek maigos apstākļos pie atmosfēras spiediena un nav toksisku blakus produktu. Reakcija veikta horizontālā cauruļveida plūsmas reaktorā. Si₃N₄ nanopulvera iznākums bija 43 %, jo veidojās arī lielāka izmēra nitrīda šķiedras un kristāli [72].

Šīs pašas metodes pielieto arī nanokompozīciju ieguvē, piem., Si₃N₄ - SiC [44, 49].

Mehanoķīmiskā sintēze (MCR) [57, 73 - 78].

Mehanoķīmiskās sintēzes pamatā ir parasto augsti enerģētisko bumbu dzirnavu izmantošana, lai iniciētu ķīmiskās reakcijas un strukturālas pārvērtības [76]. Galvenā metodes priekšrocība ir tāda, ka, notiekot savstarpējai difūzijai cietā stāvoklī, iespējams iegūt tādu elementu kompozīcijas, kuru savstarpējā šķīdība, izmantojot šķidrās fāzes reakcijas, ir niecīga. Mehāniski apstrādājot α - Si₃N₄ un titāna pulverus [57], iegūst nanokompozīciju, kas sastāv no Si₃N₄ matricas un TiN, kā arī amorfa Ti daļiņām ar izmēru 5 - 20 nm. Darbā [78] par izejmateriālu izmantots β - Si₃N₄ ar 5 mol. % Y₂O₃ un 2 mol. % Al₂O₃ piedevām. Mehāniskās apstrādes rezultātā iegūta nelīdzsvarota amorfa fāze, kas satur labi disperģētas kristāliskā β - Si₃N₄ daļiņas.

Par mehāniskās smalcināšanas paņēmienu priekšrocību var uzskatīt tehnoloģiskā aprīkojuma un tehnoloģijas vienkāršumu, iespēju sasmalcināt dažādus materiālus, kā arī iegūt materiālu lielos daudzumos.

Metodes trūkums ir apgrūtināta iespēja iegūt produktu ar šauru daļiņu izmēru sadalījumu un ierobežotas iespējas regulēt produkta sastāvu smalcināšanas gaitā.

Lāzera sintēze [79 - 82].

Samērā jauna tehnoloģija nanopulveru (10-100 nm) ieguvē ir lāzera metode [82]. Šīs metodes pamatā ir gāzveida vai viegli gaistošu maisījumu sakarsēšana virs 1000 °C, kas notiek lāzera infrasarkanās enerģijas absorbcijas (piem., 10,6 μ m viļņa garums CO₂ lāzeram) rezultātā. Izejvielu disociācija un silīcija nitrīda veidošanās noris strauji nelielā gāzes tilpumā, kas nodrošina procesa īslaicīgumu ($\leq 0,1$ sek) un nelielu daļiņu augšanas laiku.

Sintezētajiem produktiem ir tipiska sfēriska daļiņu forma, mazs daļiņu izmērs (20-30 nm), šaurs daļiņu izmēru sadalījums un stehiometrisks sastāvs. Pastāv iespēja precīzi

kontrolēt galvenos procesa parametrus, piemēram, lāzera jaudu, spiedienu reakcijas šūnā, reaģentu plūsmas ātrumu un reakcijas temperatūru, tomēr pagaidām procesa ražība ir neliela, jo to ierobežo izmantoto lāzeru jauda. Šo paņēmieni līdzīgā veidā izmanto arī silīcija karbonitrīdu sintēzei.

Plazmas sintēze

Si_3N_4 un kompozīciju uz tā bāzes iegūvi var realizēt ar plazmoķīmiskās sintēzes paņēmieni [83 – 87] gan veicot sintēzi no elementiem (metāliskā silīcija un slāpekļa vai amonjaka), gan reducējot SiO_2 ar oglekli saturošiem komponentiem slāpekļa vidē vai pārstrādājot gāzveida Si saturošus komponentus slāpekļa vidē (ar vai bez C klātbūtnes).

Silīcija tiešās nitrēšanas paņēmiena variants ir plazmoķīmiskā sintēze, kas balstās uz Si iztvaicēšanu slāpekļa plazmā 5000-6000 °C temperatūrā [88]. Ļoti īsā reakcijas laikā veidojas amorfa un kristāliska α - un β - Si_3N_4 daļiņas ar nanokristālitu izmēru ap 20 nm .

Silīcija karbonitrīda nanopulveru sintēze notiek plazmas ķīmiskās izgulsnēšanas reaktorā no gāzes/tvaiku fāzes, sadalot gāzveida CH_4 , SiH_4 un NH_3 zema spiediena augstfrekvences mirdzizlādē [89].

Plazmas procesu priekšrocības:

- vienkāršs vienas stadijas process ar lielu ātrumu;
- grūti kūstošu savienojumu daļiņu izmēri 10 - 200 nm (Si_3N_4 gadījumā 10 - 50 nm);
- vidējā daļiņu izmēra regulēšanas iespējas samērā plašā diapazonā;
- iespēja iegūt dažādus kompozītpulverus tiešā vienas stadijas procesā.

Plazmas nanopulveru priekšrocības:

- pārejas grupas metālu nitrīdi pārsvarā ir nanoizmēru monokristāliņi ar augstu kristāliskā režģa defektu un citu struktūras defektu koncentrāciju ļoti īsā (10^{-1} - 10^{-3} s) sintēzes procesa dēļ, kas kopā ar lielo virsmas enerģijas īpatsvaru kopējā kristāla enerģijā nosaka šo pulveru lielo ķīmisko aktivitāti, tostarp saķepšanas aktivitāti:
 - o nanopulveriem piemīt augsta reaģētspēja ar citiem materiāliem (metāliem, stikliem, polimēriem), kas kompozītmateriālos veido pamatu (matricu);
 - o nanopulveru saķepšanas temperatūra ir pazemināta vai arī būtiski palielinās saķepšanas ātrums un pakāpe;

- paveras iespēja iegūt nanostrukturētus kompakus materiālus gan kā viena komponenta materiālu, gan kompozītmateriāla sastāvā, kur nanodaļiņas nosaka arī matricas (metāla, keramikas u.c.) mikrostruktūru.

Daudzkomponentu nanopulveru priekšrocības:

- kompozītpulvera augstais viendabīgums nano līmenī;
 - iespēja samazināt „aglomerācijas efektu” - katrs aglomerāts satur katra kompozīcijas komponenta atsevišķas daļiņas;
 - saīsināts difūzijas ceļa garums saķepināšanas procesos kovalentu savienojumu gadījumā.
- Saķepinot kovalentus savienojumus (tāds ir arī Si_3N_4), ļoti svarīgs ir difundējošo elementu difūzijas ātrums un difūzijas ceļa garums. Nanopulveru gadījumā difūzijas ceļa garums ir ievērojami mazāks, kā dēļ saķepināšanas process notiek daudz straujāk.

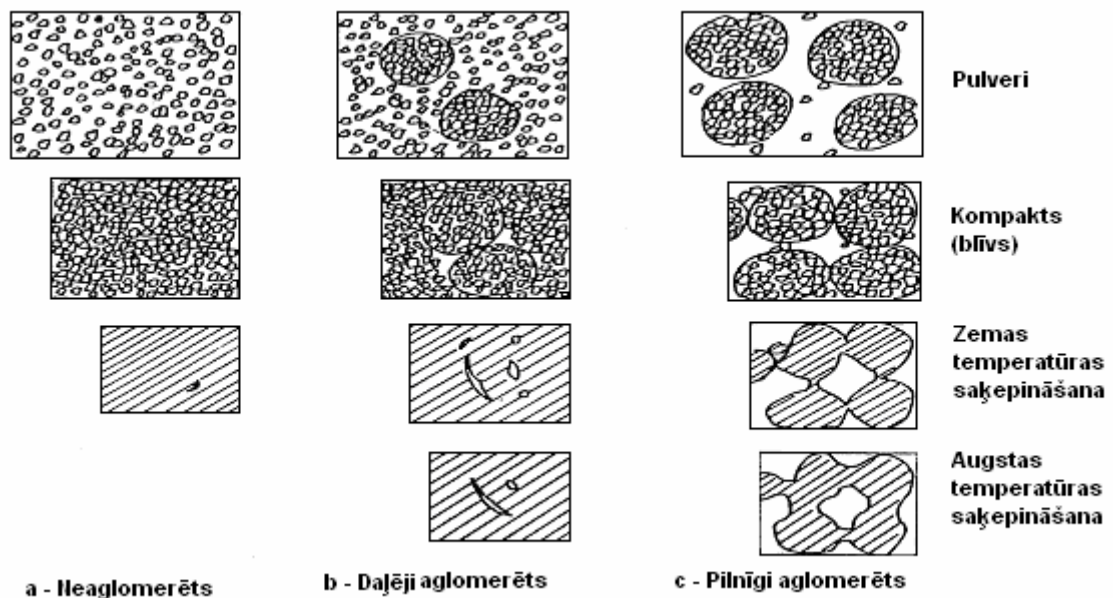
Nanopulveru trūkumi:

- relatīvi augstās cenas;
- ļoti izteiktā aglomerācijas tieksme;
- paaugstinātais skābekļa saturs produktā;
- oksidēšanās iespēja, termiski apstrādājot temperatūrās virs 400 °C (tīra Si_3N_4 gadījumā - temperatūrās virs 700 °C);
- ļoti straujš un bieži nekontrolējams saķepināšanas process, kas noved pie nekontrolējamās graudu augšanas;
- ilgstoši uzglabājot (gadiem ilgi) nanopulverus, adsorbētais skābeklis ķīmiski saistās ar nanodaļiņām, kā arī sacementē aglomerātus, kurus turpmāk ir vēl grūtāk sagraut.

Nanopulveru gadījumā ļoti svarīgs ir aglomerācijas jautājums. Kā redzams sekojošajā attēlā (1.2. att.), no tā ir atkarīgs ne tikai materiāla blīvums, bet arī tā struktūra un no tā izrietošās materiāla īpašības.

Visi augšminētie pulveri tiek izmantoti konstrukcijas keramikas ieguvei. Pašlaik sagaidāms straujš keramisko konstrukcijas materiālu pielietojuma un tātad arī ražošanas apjomu pieaugums. Pēc 100 vadošo Japānas firmu uzskatiem [91] keramisko materiālu pielietojums par 70 % ir saistīts ar to mehāniskajām, ķīmiskajām un termiskajām īpašībām. Kā galvenais keramisko materiālu trūkums tiek minēts to trauslums. Paaugstinātais keramikas trauslums ir saistīts ar ļoti zemu defektu kustīgumu, ko nosaka vispirms jonu-kovalento saišu raksturs keramiskās struktūrās. Tādēļ pētījumi ir vērsti galvenokārt uz tādu keramikas

mikroskopisko defektu likvidēšanu, kas var būt par iemeslu plaisu rašanās centru veidošanai. Viens no šā mērķa sasniegšanas veidiem ir izejas pulveru augstas tīrības un dispersitātes nodrošināšana pirms saķepināšanas. Materiālu uz silīcija nitrīda bāzes augsttemperatūras izturība (stiprība), ķīmiskā stabilitāte un mazais īpatnējais svars ir devis iespēju radīt keramisko iekšdedzes dzinēju ar darba kameras temperatūru līdz 1400 °C, kas ļāva 1,5 reizes palielināt darba lietderības koeficientu, ievērojami samazināt degvielas patēriņu un apkārtējās vides piesārņojumu pilnīgākas degvielas sadegšanas rezultātā. Kodolenerģētiskajās iekārtās nitrīda keramiku izmanto siltumizdalošo elementu apvalkiem, bet kodoltermiskajā enerģētikā - kā plazmas kameras pirmās sienīgas siltuma un elektroizolācijas materiālu.



1.2. att. Kompaktēšanās procesa shematisks attēlojums: (a) - neaglomerētam pulverim (kompaktējas relatīvi zemās temperatūrās); (b) - daļēji aglomerētam pulverim (defekti mikrostrukturā) un (c) - stipri aglomerētam nanopulverim (lielas poras starp aglomerātiem) [90]

1.3. Si₃N₄ saturošas keramikas ieguves metodes

Stipri izteiktā Si₃N₄ saišu kovalentā rakstura dēļ blīvas Si₃N₄ keramikas iegūšana ar klasisko saķepināšanas paņēmienu - presētu pulveru karsēšanu - nav praktiski iespējama. Galvenais iemesls tam ir ārkārtīgi zems silīcija un slāpekļa difūzijas ātrums (1400 °C

temperatūrā, attiecīgi, $D_{Si} \sim 0,5 \times 10^{-19} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ un $D_N \sim 6,8 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) tilpumā vai uz Si_3N_4 graudu virsmas [53].

Kompaktēšanā ir nepieciešama masas pārnese tilpumā vai difūzija caur graudu robežvirsmu, bet, tā kā difūzija ir termiski aktivēts process, blīva materiāla ieguvei ir nepieciešamas augstas saķepināšanas temperatūras [92]. Diemžēl augstās temperatūrās Si_3N_4 sadalās. Tādēļ izmanto saķepināšanu veicinošas piedevas, kas nodrošina procesa norisi šķidrās fāzes klātbūtnē un līdz ar to palielina difūzijas ātrumu caur fāžu robežvirsmām.

Par saķepināšanas piedevām parasti izmanto metālu oksīdus, piem., Y_2O_3 , Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 , CaO , SrO vai oksīdu maisījumus ar neoksīdu savienojumiem, piem., AlN , ZrN un Mg_3N_2 . Pat nelielas sastāva izmaiņas var izraisīt būtiskas izmaiņas saķepšanas efektivitātē. Piemēram, ir pierādīts, ka YAlO_3 daudz efektīvāk ietekmē saķepšanu nekā atsevišķu oksīdu $\text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ maisījums [93].

Piedevu daudzumu un sastāvu galvenokārt nosaka empīriski. Piedevām ir jāveido eitektika ar Si_3N_4 temperatūrā, kas ir zemāka par saķepšanas temperatūru. Materiāla saķepšana uzlabojas, pazeminoties eitektikas temperatūrai un eitektiskā kausējuma viskozitātei. Saķepšana (sablīvēšanās) pasliktinās virzienā $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{MgO}/\text{RE}_2\text{O}_3; \text{MgO}; \text{RE}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 \gg \text{RE}_2\text{O}_3$ ($\text{RE} = \text{Y}, \text{Sc}, \text{La}$ un lantanoīdi) [43]. Darbā [94] norādīts, ka piedevas efektivitāti nosaka tas, kā tā veicina sacietēšanas procesu un termiski izturīgas graudu robežfāzes rašanos. Saķepināšanas piedevas nedrīkst izraisīt Si_3N_4 sadalīšanos, silīcija nitrīdam reaģējot ar piedevām [95].

Y_2O_3 kā piedeva ir dārgs, tāpēc to cenšas aizstāt ar lētākām piedevām. Par vienu no Y_2O_3 aizstājējiem var izmantot ZrO_2 . Cirkonija dioksīda piedevas palielina reakcijā izveidojušās, ZrO_2 saturošās stiklveida starpgraudu fāzes kušanas temperatūru un uzlabo iegūtā materiāla korozijas izturību. Darbā [96] autori ir izmantojuši ZrO_2 piedevu, lai saķepinātu silīcija nitrīda keramiku mikroviļņos, izmantojot faktu, ka ZrO_2 efektīvi absorbē mikroviļņus temperatūrās virs $800 \text{ }^\circ\text{C}$, bet [97] darbā ZrO_2 un ZrSiO_4 piedevas izmantotas silīcija nitrīda karstajā presēšanā.

Piedevu daudzums un sastāvs ietekmē ne tikai saķepšanas parametrus (temperatūra, spiediens, laiks, atmosfēra), bet arī gala produkta fāžu sastāvu un mikrostruktūru, kas neapšaubāmi būtiski nosaka daudzas Si_3N_4 keramikas īpašības [53, 92]. Pēdējos gados vispārēju atzinību silīcija nitrīda keramikas saķepināšanā ir guvusi kompozīcija $\text{Si}_3\text{N}_4 - 6 \text{ mas.}\% \text{ Y}_2\text{O}_3 - 3 \text{ mas.}\% \text{ Al}_2\text{O}_3$, kura veicina blīva materiāla ieguvei un augsttemperatūras fāžu veidošanos uz graudu robežvirsmas.

Saķepināšanas piedevas parasti sajauc ar Si_3N_4 pulveri bumbu, planetārajās, vibro- vai atritora dzirnavās. Ar mehāniskajām metodēm ir samērā grūti iegūt pilnīgu pulveru maisījumu viendabību. Labāku sastāva viendabību var iegūt, ja piedevas Si_3N_4 pulverī ievada, izmantojot sola-gela paņēmienu vai apvienojot nitrīda sintēzi ar piedevu ievadīšanu.

Lai uzlabotu Si_3N_4 keramikas mehāniskās un elektriskās īpašības, ir pētīti dažāda veida kompozīti, piemēram, $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiC}$, $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$, $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{BN}$, $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}/\text{TiC}$, Si_3N_4 keramika, kas nostiprināta ar β - Si_3N_4 diegveida kristāliem [43]. Darbā [98] ir atzīmēts, ka nanokompozītam $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$ ir augstāks plaisizturības koeficients, salīdzinot ar tīru Si_3N_4 nanomateriālu.

Pēdējos gados ir iegūti $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ keramikas materiāli, kam piemīt augsta izturība gan istabas, gan paaugstinātās temperatūrās, jo uzlabojušās progresīvās tehnoloģijas un ražoto pulveru kvalitāte [99 - 102].

Vairums nanokompozīto $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ materiālu ir iegūts ar karsto presēšanu [14, 99, 100]. $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ saturošās keramikas priekšrocība, salīdzinot ar silīcija nitrīda keramiku, ir palielināta izturība [103, 104]. To var pamatot ar to, ka SiC daļiņas samazina anomālo graudu augšanu, lai gan kopumā graudu augšanu ietekmē nedaudz. Šis efekts palielinās, samazinoties graudu izmēram un palielinoties SiC tilpuma daļai. Kompozītos, kur SiC saturs ir augsts (līdz 32 tilp.%) un kuri iegūti no amorfiem $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ pulveriem, ir nanoizmēru Si_3N_4 un SiC graudi [100].

Ir radīti daudzi kompakta materiāla iegūšanas paņēmieni (saīsinātie apzīmējumi Si_3N_4 gadījumā):

- reaktīvā saķepināšana – RBS (reaktīvi saistītais Si_3N_4 – RBSN);
- saķepināšana bez spiediena – S (saķepinātais Si_3N_4 – SSN);
- saķepināšana pie paaugstināta gāzes spiediena – GPS (saķepinātais Si_3N_4 – GPSN);
- karstā presēšana – HP (karsti presētais Si_3N_4 – HPSN);
- karstā izostatiskā presēšana – HIPS (karsti izostatiski presētais Si_3N_4 – HIPSN).

Viena no kompaktošanas metodēm ir presēta silīcija parauga nitrēšana, kā rezultātā veidojas reaktīvi saistīts Si_3N_4 materiāls (RBSN). Ar šo paņēmienu var iegūt dažādas sarežģītas formas materiālus, izmantojot dažādus samērā lētus keramikas formēšanas paņēmienus: velmēšanu, inžekcijas liešanu, presēšanu presformā, auksto izostatisko presēšanu. Šā paņēmiena trūkums ir zemais izstrādājumu blīvums, kas sasniedz 70 - 88% no teorētiskā. Tā rezultātā RBSN materiālu mehāniskās īpašības nav augstas (1.4. tab.). Materiāla porainā struktūra izraisa paaugstinātu oksidēšanās tieksmi un samazinātu erozijas izturību [44,

105]. Tādēļ ar šo paņēmienu iegūto materiālu porainā struktūra un mazais blīvums ierobežo iespējamās RBSN materiālu pielietošanas iespējas.

1.4. tabula

Ar dažādiem paņēmienu iegūtu silīcija nitrīda materiālu īpašības [106 - 108]

Materiāls	Silīcija nitrīds			
	Reaktīvā saķepināšana RBSN	Saķepināšana bez spiediena SSN	Karstā presēšana HPSN	Karstā izostatiskā presēšana HIPSAN
Blīvums, g/cm ³	2,5	3,24	3,2 - 3,3	3,24 - 3,26
Lieces izturība, MPa, 25 °C	190 - 220	650	600 - 930	700 - 1000
Veibula modulis	>10	>15	>20	>20
Stigrības koeficients, K _{IC} , MPa/m ^{1/2}	2,5	5	5 - 6	7 - 8
Elastības modulis, GPa	170	290	320	320
Siltumvadītspēja, W/m·K	11 -26	32	30 - 42	29 - 34
Term. izpleš. koefic., x10 ⁻⁶ / °C	3,0	3,4	3,2	3,2
Darba temperatūra gaisā, °C	1200	1000	1200	1200

Visekonomiskākais kompakto materiālu ieguves veids ir saķepināšana bez spiediena (SSN), kur presētus paraugus no Si₃N₄ ar saķepināšanas piedevām saķepina slāpekļa atmosfērā (spiediens zem 0,1 MPa) temperatūrā ap 1750 °C [109]. No Si₃N₄ un piedevu maisījuma ar dažādiem paņēmienu izveido (kompaktē) nepieciešamās formas izstrādājumu. Saķepšanas uzlabošanai izmanto dažādas piedevu kombinācijas, kurās ietilpst itrija oksīds, magnija oksīds un alumīnija oksīds. Ar šo paņēmienu ir iespējams iegūt ļoti sarežģītas formas izstrādājumus, un pēc saķepināšanas ir nepieciešama tikai neliela izstrādājuma mehāniskā apstrāde.

Visplašāk pielietotais Si₃N₄ keramikas kompaktēšanas paņēmiens augstas izturības materiāla ieguvei ir saķepināšana paaugstinātā gāzes (slāpekļa) spiedienā (GPSN). Šis paņēmiens ļauj saķepināt augstas kvalitātes sarežģītas formas izstrādājumus ar vidējām izmaksām. Paaugstinātais slāpekļa spiediens sistēmā bremzē Si₃N₄ sadalīšanos augstās

temperatūrās. Tas ļauj paaugstināt saķepināšanas temperatūru līdz 1750-1850 °C un iegūt materiālu ar izteiktāku adatveida kristālu struktūru. Tā rezultātā uzlabojas materiāla mehāniskās īpašības, galvenokārt lieces izturība un stigrības koeficients, un rodas iespēja samazināt saķepināšanas piedevu daudzumu.

Tīra Si_3N_4 pulvera karstā presēšana augstās temperatūrās nenodrošina blīvu materiāla iegūvi. Parasti iegūst porainus materiālus ar īpašībām, kas tuvas RBSN materiāliem. Neskatoties uz to, pirmā blīvā Si_3N_4 keramika tika iegūta tieši ar karstās presēšanas paņēmieni, izmantojot MgO piedevu saturošu Si_3N_4 . Šāda tipa karsti presētā piedevas saturošā keramika (HPSN) ir ar augstām mehāniskām īpašībām un var tikt izmantota kā augsti izturīgs konstrukciju materiāls, ko bez sevišķas īpašību samazināšanās var lietot temperatūrās līdz 1000-1200 °C un augstāk. Metodes augsto izmaksu un sarežģītas formas izstrādājumu ieguves grūtību dēļ karstā presēšana tiek izmantota vienkāršas formas izstrādājumu ieguvei, kur nepieciešamas augstas materiāla mehāniskās īpašības.

Cita - karstās izostatiskās presēšanas (HIP) - metode vienvirziena presēšanas vietā izmanto izostatisko presēšanu. Šā procesa gaitā materiāls, vienlaicīgi ar temperatūras celšanu, tiek saspīests simetriski no visām pusēm ar augstu gāzes spiedienu. Šādi var kompaktēt materiālu no pulvera, kā arī uzlabot jau saķepināta materiāla īpašības (samazinot atlikušo porainību) atkārtoti saķepinot ar HIP. Viendabīga augsta spiediena pielietošana ļauj iegūt pilnīgi izotropas materiāla īpašības. Iespējas pielietot augstākus spiedienus nekā vienvirziena karstajā presēšanā ļauj vieglāk nodrošināt materiāla maksimālo blīvumu. Tā rezultātā pilnīgi blīvu keramiku var iegūt arī no pulveriem, kam ir zema saķepšanas aktivitāte un neliels saķepšanas piedevu daudzums [110].

Praksē izmanto trīs karstās izostatiskās presēšanas variantus blīvu materiālu ieguvei:

- a) Si_3N_4 pulveru karstā izostatiskā presēšana;
- b) reaktīvi saistītā Si_3N_4 karstā izostatiskā presēšana;
- c) parasti saķepinātā Si_3N_4 karstā izostatiskā presēšana.

Visi šie karstās izostatiskās presēšanas varianti ļauj iegūt materiālu ar labām mehāniskajām un termomehāniskajām īpašībām. Šīs metodes galvenie trūkumi ir augstās izmaksas un procesa ilgums, kas veicina materiāla graudu augšanu.

Pēdējo gadu laikā ir parādījušās vairākas netradicionālas kompaktēšanas metodes: mikroviļņu saķepināšana, plazmas izlādes saķepināšana, saķepināšana saules enerģijas krāsnī. Šo paņēmieni galvenā priekšrocība ir augstais saķepināšanas ātrums un procesa īslaicīgums, kas ierobežo graudu augšanu materiālā.

Plazmas izlādes saķepināšanas procesu varētu nosaukt par karstās presēšanas paveidu. Tas sākas ar pulverveida izejas materiāla presēšanu. Pēc tam, cauri materiālam laižot jaudīgus līdzstrāvas impulsus, daļiņu kontaktu vietās koncentrējas liela enerģija, kas nodrošina augstu temperatūru un veicina saķepšanu. Uzskata, ka procesa norisi sekmē arī mikroizlādes starp daļiņu virsmām. Paņēmiens nodrošina precīzus parauga ģeometriskos izmērus un augstu materiāla viendabību.

Salīdzinājumā ar tradicionālajiem kompaktēšanas paņēmieniem, plazmas izlādes saķepināšana ļauj iegūt augstvērtīgus saķepinātos materiālus zemākās temperatūrās un īsākā laikā. Darbā [111] ir salīdzināti sialonu paraugi ar Mg-Sr piedevām, kas iegūti ar GPS un SPS paņēmieniem. Konstatēts, ka, izmantojot SPS paņēmienu, paraugu saķepšanas temperatūra ir zemāka (1600 °C), salīdzinājumā ar 1800 °C GPS gadījumā. SPS saķepināšanā nav novērota Sr saturošo piedevu klātbūtne uz fāžu robežvirsmām. Izmantojot SPS saķepināšanas paņēmienu, ir iespējams iegūt amorfus materiālus temperatūrās, kas ir zemākas par kristalizācijas temperatūru. Tas dod iespēju kontrolēti vadīt materiāla mikrostruktūru, kontrolēt kristālu augšanu, saglabāt vai ietekmēt materiāla sākotnējās īpašības [112]. Darbā [113] SPS metode ir izmantota, lai saķepinātu Si₃N₄/SiC kompozītus. Konstatēts, ka piedevu daudzums krasi ietekmē materiālu mikrostruktūru un fāžu sastāvu. Iegūstot materiālu optimālā temperatūrā ar lielu piedevu daudzumu, veidojas mikro-nano struktūra, bet nano-nano struktūru iegūst, samazinot piedevu daudzumu. Pēc nepieciešamības saķepināšanu var veikt parastajā spiedienā, inertas gāzes vidē vai vakuumā. Kompaktēšanas sistēma nodrošina darba temperatūras līdz 2400 °C.

Mikroviļņu saķepināšanu [114 - 116] bieži dēvē par “iekšējo saķepināšanu”, pretstatā parastai uzkaršēšanai no ārienes elektriskajā krāsnī. Mikroviļņu saķepināšana no parastās saķepināšanas atšķiras ar karsēšanas avotu un siltuma pānesi. Kad uz materiālu iedarbojas mikroviļņi, tas absorbē elektromagnētisko enerģiju, pārveidojot to siltumā. Karsēšana mikroviļņos pamatā nozīmē dielektrisko karsēšanu – materiāls tiek karsēts mikroviļņu elektromagnētiskajā laukā. Karsēšana mikroviļņos saīsina procesu, un keramikas saķepšana beidzas zemākās temperatūrās.

Viens no alternatīviem saķepināšanas paņēmieniem, kas ļauj īsā laikā sasniegt augstas temperatūras, ir saķepināšana saules enerģijas krāsnī (piemēram, saules krāsnī Odelio (Francija) temperatūra fokālajā plaknē sasniedz vairāk nekā 3000 °C [117]). Darbos [118 - 120] saules krāsns ir izmantota silīcija karbīda un karbonitrīda sintēzei, kā arī kompakto keramisko materiālu saķepināšanai.

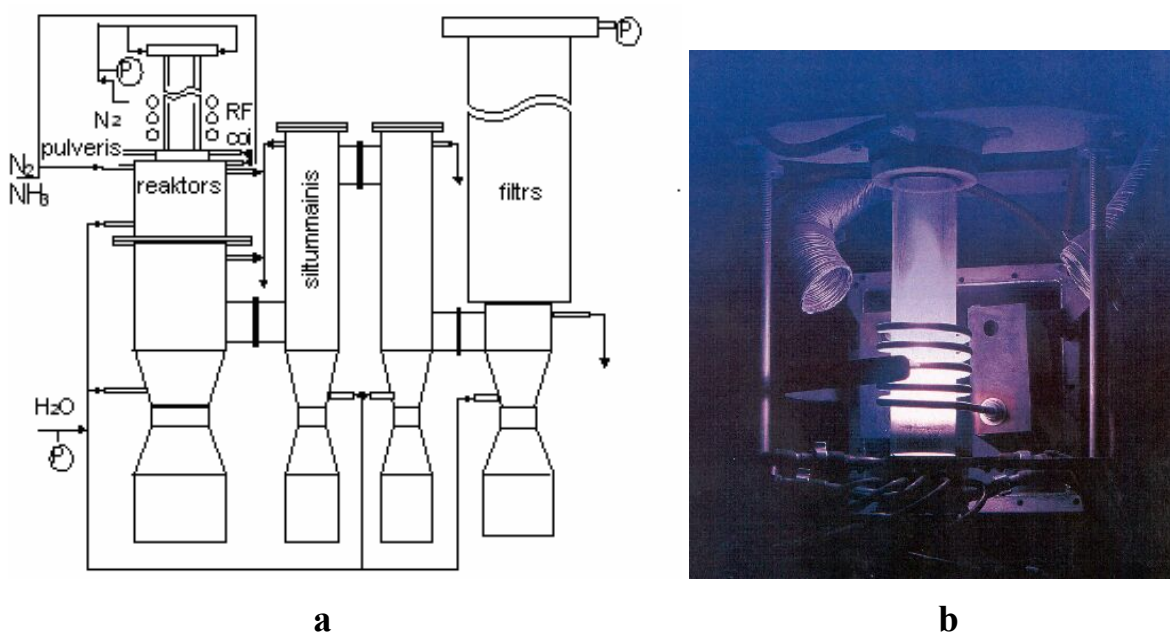
Literatūras apskata kopsavilkums

1. Pašlaik rūpniecībā ir apgūti vairāki submikronu Si_3N_4 pulveru ($S_{\text{ip.}} = 8 - 25 \text{ m}^2/\text{g}$) sintēžu procesi un no tiem izgatavotā silīcija nitrīda un sialonu keramika rod daudzsoļošu pielietojumu dažādās tehniskās nozarēs.
2. Neskatoties uz plašiem veiktajiem pētījumiem, blīvus silīcija nitrīda izstrādājumus iegūst tikai ar saķepināšanu paaugstinātā gāzes spiedienā vai samērā dārgo karsto vai karsto izostatisko presēšanu augstās temperatūrās, lietojot submikronu Si_3N_4 pulverus, kas mehāniski sajaukti ar saķepināšanas aktivatoriem, galvenokārt Al_2O_3 un Y_2O_3 .
3. Silīcija nitrīda keramikas īpašību parametriem raksturīga ievērojama izkliede, jo tos nosaka blīvums, fāžu sastāvs un sadalījuma viendabīgums, lietotie saķepināšanas aktivatori, saķepināšanas paņēmieni, papildus ievadītās piedevas (SiC , TiN , ZrO_2) un mikrostruktūra.
4. Zinātniski tehniskā literatūrā ir maz datu par $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{MeO}$, $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{MeN}$, sialonu nanokompozītu iegūšanu, apvienojot nitrīda sintēzi un sajaukšanu ar saķepināšanas aktivatoriem un struktūras modifikatoriem gāzes fāzes procesā, par šādu nanokompozītu saķepināšanas likumsakarībām dažādos saķepināšanas procesos un iegūto materiālu mehāniskām īpašībām un mikrostruktūru salīdzinājumā ar analoga sastāva rūpniecisko pulveru kompozītu keramiku.

2. METODIKA

2.1. Plazmoķīmiskā nanopulveru sintēze

Silīcija nitrīda nanopulverus un daudzas to saturošas kompozīcijas ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}6\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}3\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$, $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ un $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$), kā arī citus pētījumos izmantotos nanopulverus – Al_2O_3 , Y_2O_3 , ZrO_2 , TiN , AlN – ieguva ar plazmoķīmiskās sintēzes paņēmieni, kas balstās uz izejas pulveru iztvaicēšanu augstfrekvences slāpekļa plazmā (vidējā masas temperatūra 5000 – 6000 K) un tai sekojošu strauju reakcijas produktu kondensāciju (iesaldēšanu) nanodaļiņu formā no gāzes/tvaika fāzes [121, 122]. Iekārtas principiālā shēma ir dota 2.1. attēlā. Līdztekus slāpeklim par izejvielām pulveru sintēzē izmantoja metālu (Si, Al, Ti) un oksīdu (Al_2O_3 , Y_2O_3 , ZrO_2) pulverus un amonjaku. $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ nanopulveru ieguvei izmantoja arī gāzveida ogļūdeņražus. Oksīdu un TiN daudzumu produktā kontrolēja, mainot $\text{Si/Y}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ un Si/Ti attiecību izejas maisījumā. Ar šo paņēmieni iegūto daļiņu vidējais izmērs svārstās pārsvarā 30-50 nm robežās.



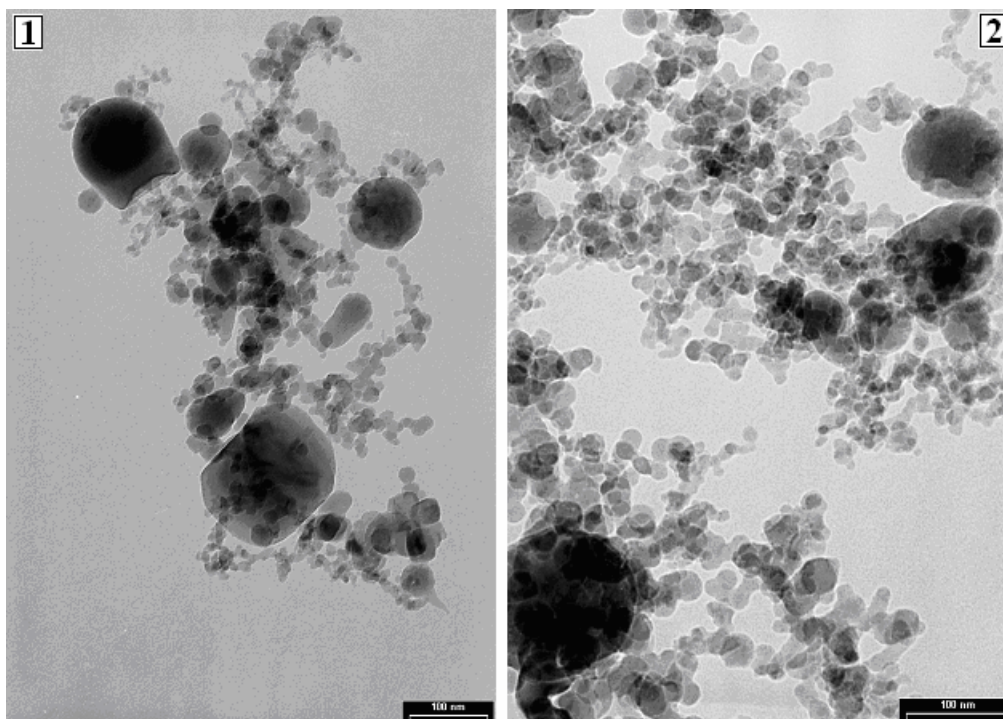
2.1. att. Plazmas iekārtas principiālā shēma (a) un plazmas foto (b)

2.2. Darbā izmantoto nanopulveru raksturojums

2.2.1. Silīcija nitrīda un to saturošu kompozīciju nanopulveri

Pētījumos izmantoti ar plazmoķīmiskās sintēzes metodi iegūtie Si_3N_4 nanopulveri un to kompozīcijas. Tīram Si_3N_4 nanopulverim ir raksturīgas neregulāras formas daļiņas ar

vidējo daļiņu izmēru 30-40 nm un pulvera īpatnējo virsmu 50-70 m²/g (atkarībā no pulveru iegūšanas režīma) (skat. **2.2.** att.). Pulveris sastāv no α - un β - Si₃N₄ (pārsvarā attiecībā 1:1) un rentgenamorfās daļas. Atkarībā no īpatnējās virsmas amorfās fāzes saturs svārstās 60-80 masas % robežās. Si₃N₄ nanopulvera ķīmiskais sastāvs dots 2.1. tabulā, bet tipisks fāžu sastāvs dots 2.3. attēlā.



2.2. att. Raksturīgas izmantoto Si₃N₄ (1) un Si₃N₄ - 6 % Y₂O₃ - 3 % Al₂O₃ (2) nanopulveru daļiņu formas

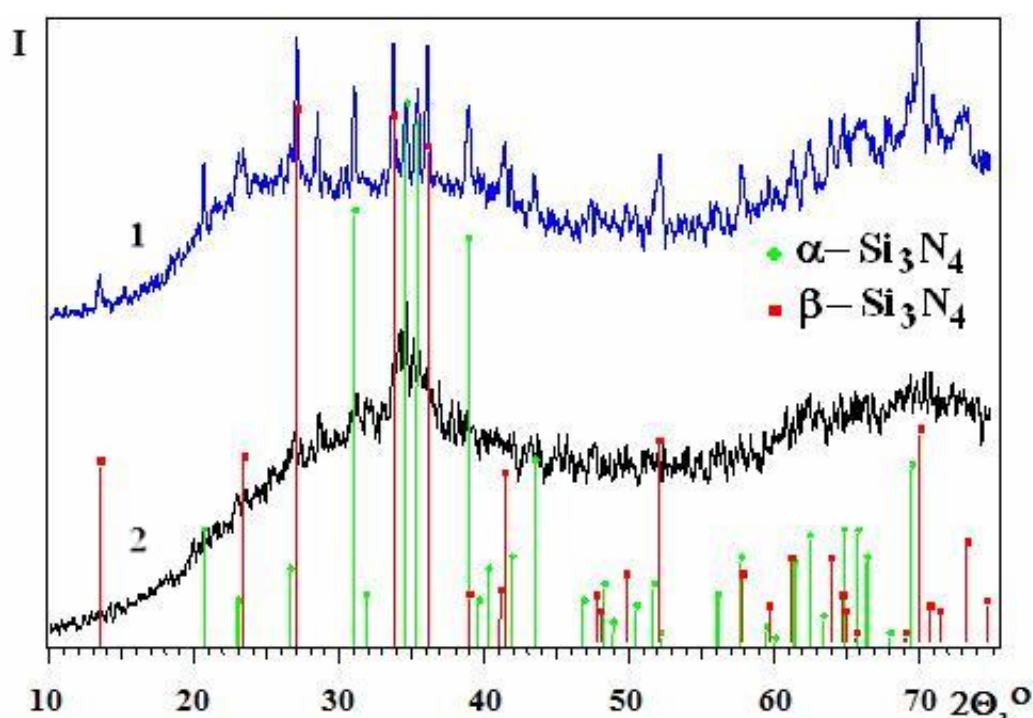
Kā jau pieminēts literatūras apskatā, Si₃N₄ kovalentās struktūras dēļ tā saķepināšanai nepieciešamas citu savienojumu piedevas, pārsvarā tie ir oksīdi, kas savienojumā ar Si₃N₄ un uz tā virsmas esošo SiO₂ izveido šķidro fāzi. Pētījumi ir parādījuši [43], ka materiālus ar labām īpašībām var iegūt, par saķepināšanas piedevām izmantojot Y₂O₃ un Al₂O₃.

Kā Si₃N₄-Y₂O₃-Al₂O₃ pulveru kompozīcija darbā izmantots sastāvs ar 6 mas. % Y₂O₃ un 3 mas.% Al₂O₃, kura īpatnējā virsma bija 65-70 m²/g, kas atbilst vidējam daļiņu lielumam - 30-35 nm. Tā raksturojums dots **2.2.** tabulā. Nanopulvera Si₃N₄ - 6 % Y₂O₃ - 3 % Al₂O₃ daļiņu forma ir neregulāra (**2.2.** att.).

Tipisks silīcija nitrīda nanopulveru ķīmiskais sastāvs

S _{īp.} , m ² /g	d ₅₀ , nm	Kristalizācijas pakāpe, %	Ķīmiskais sastāvs, masas %					
			Si ₃ N ₄	Si _{brīv.}	O*	O**	Fe	Ca
50	40	40	> 98,1	< 0,9	< 0,8	< 3,2	< 0,05	< 0,05
70	30	20	> 98,1	< 0,8	< 1,0	< 4,6	< 0,05	< 0,05

*- tikko sintezēts pulveris; ** - pēc kontakta ar gaisu



2.3. att. Izmantoto Si₃N₄ (1) un Si₃N₄ - 6 % Y₂O₃ – 3 % Al₂O₃ (2) nanopulveru fāžu sastāvs

Kā minēts literatūras apskatā, uz Si₃N₄ bāzētu materiālu mikrostruktūru, līdz ar to arī īpašības, var ietekmēt otrās fāzes, piem., TiN, ZrO₂, SiC, klātbūtne. Darbā ir pētīta vairāku nanopulveru piedevu (SiC, TiN, ZrO₂) ietekme uz Si₃N₄-6Y₂O₃-3Al₂O₃ nanokompozīcijas saķepšanu un īpašībām. Visas izmantotās piedevas ir iegūtas plazmoķīmiskās sintēzes ceļā un to raksturojums dots 2.2. tabulā, bet mikrostruktūra parādīta 2.4. att. Izmantoto piedevu fāžu sastāvs redzams 2.5. attēlā. Tā kā, strādājot slāpekļa plazmā, paralēli silīcija karbīdam veidojas arī nedaudz silīcija nitrīda, tad pētījumos izmantota Si₃N₄-SiC nanokompozīcijas, kas

satur 10 un 20 masas % Si_3N_4 . Turklāt, lai salīdzinātu kompozīciju veidošanā izmantoto nanopulveru ieguves veida lomu, silīcija nitrīda kompozīcija ar TiN izgatavota, izmantojot arī plazmas sintēzes ceļā iegūtu Si_3N_4 -TiN nanokompozīciju, pievienojot tai Al_2O_3 un Y_2O_3 .

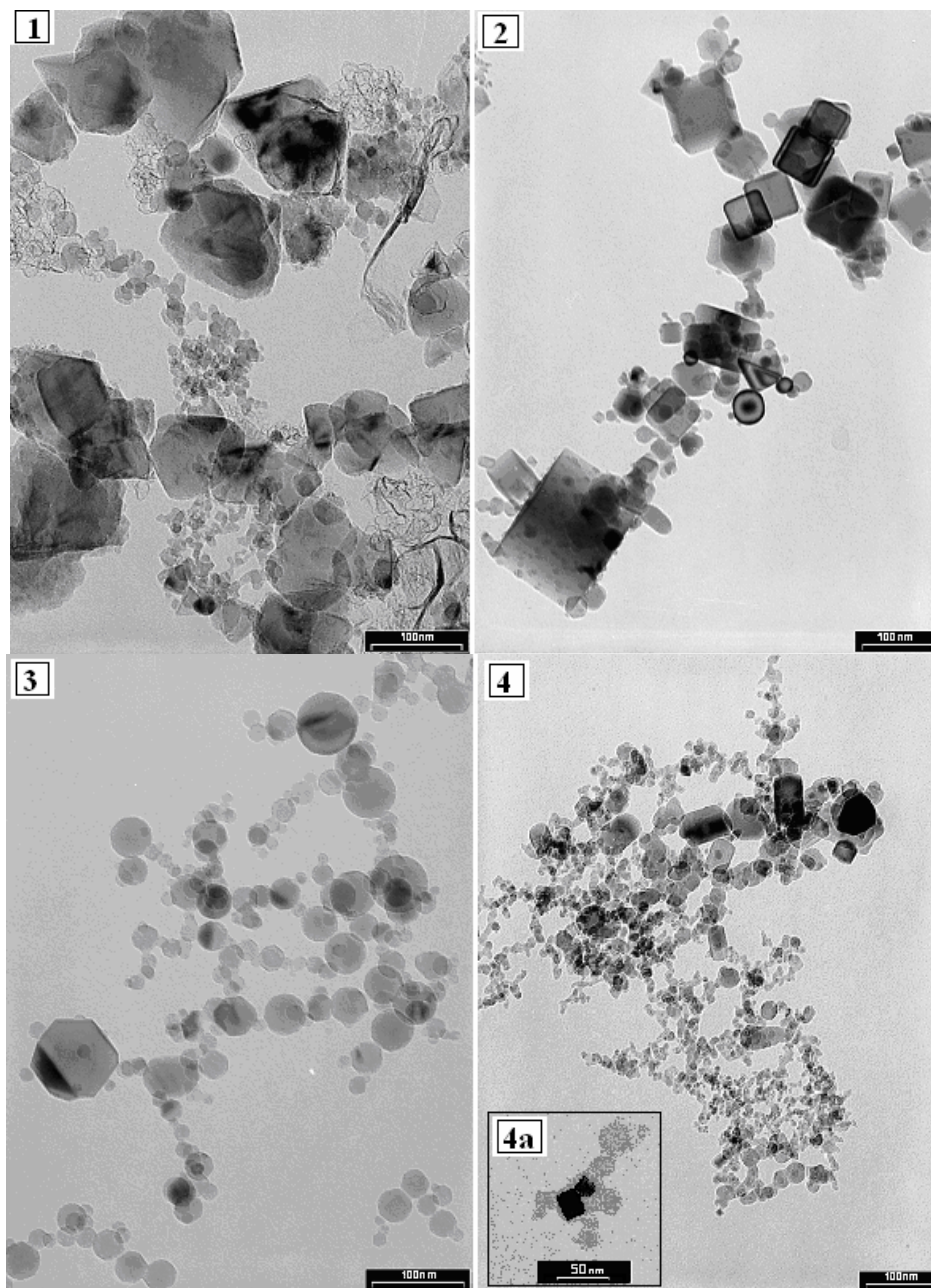
2.2. tabula

Kompozītos izmantoto nanopulveru ķīmiskais un fāžu sastāvs un daļiņu lielums

Izmantotās pulveru kompozīcijas	Ķīmiskais sastāvs, masas%								Fāžu sastāvs	S_{ip} , m^2/g	d_{50} , nm
	Si_3N_4	Al_2O_3	Y_2O_3	ZrO_2	TiN	SiC	Si_{briv}	O			
$\text{Si}_3\text{N}_4-6\text{Y}_2\text{O}_3-3\text{Al}_2\text{O}_3$	88,6	3,0	6,0	-	-	-	0,5	-	α -, β - un amorfs Si_3N_4	65	35
Si_3N_4 -SiC	10,6	-	-	-	-	86,4	0,8	2,0	β -SiC; amorfs Si_3N_4	36	60
Si_3N_4 -TiN	88,0	-	-	-	9,0	-	0,7	2,3	Amorfs Si_3N_4 , TiN (zīmes)	60	40
TiN	-	-	-	-	98,2	-	-	1,8	TiN kubisks	40	30
ZrO_2	-	-	-	99,5*	-	-	-	-	70% tetragon., 30% monokl.	30	40
Al_2O_3	-	100	-	-	-	-	-	-	δ -, θ - Al_2O_3	50	40
Y_2O_3	-	-	100	-	-	-	-	-	30 % kubisks, 70 % monokl.	20	60

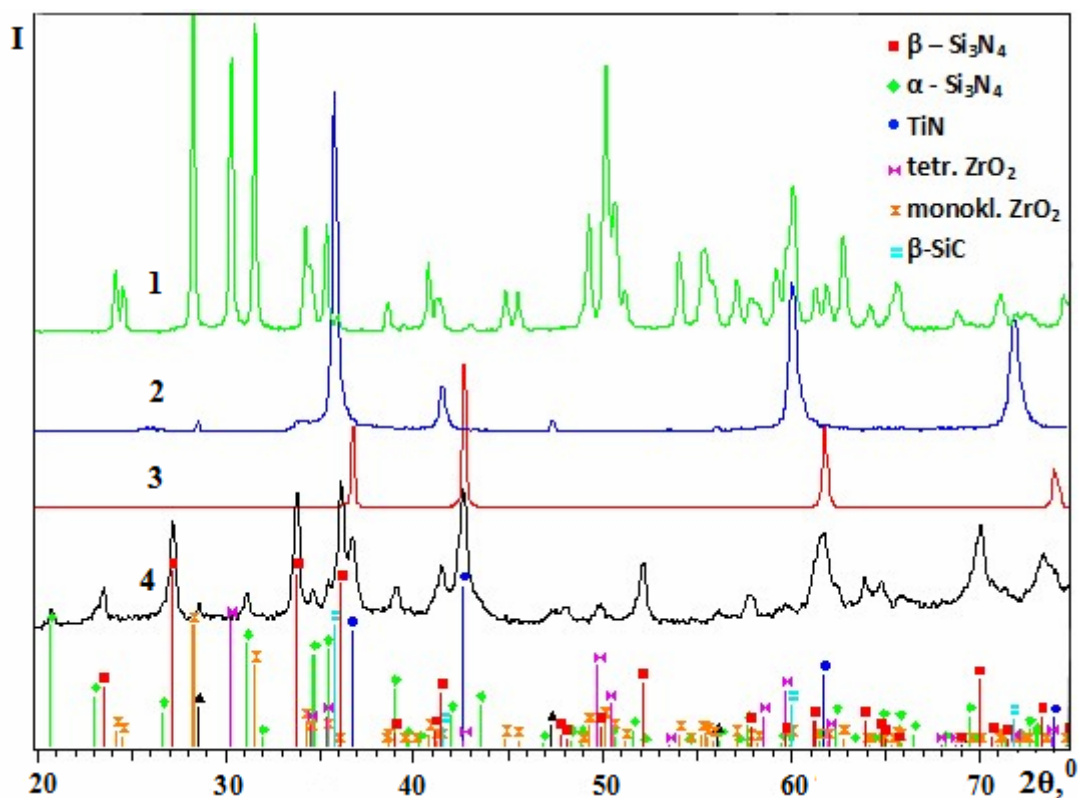
*pārējais ir adsorbētās gāzes

Plazmā iegūtie Si_3N_4 -TiN un Si_3N_4 -SiC nanopulveri sastāv no TiN un SiC pulvera daļiņām un smalkākām, vairāk amorfām Si_3N_4 daļiņām. Grūtāk kūstošā fāze (SiC vai TiN) pārsvarā ir pārklāta ar rentgenamorfā Si_3N_4 slānīti (2.4. att., 4a). Raksturīga iezīme nanopulveriem, kas iegūti ar plazmoķīmiskās sintēzes paņēmieni, ir zemā Si_3N_4 , Al_2O_3 kristalizācijas pakāpe: tāpat, kā $\text{Si}_3\text{N}_4-6\text{Y}_2\text{O}_3-3\text{Al}_2\text{O}_3$ kompozīcijā, arī Si_3N_4 -TiN kompozīcijās Si_3N_4 kristalizācijas pakāpe ir apmēram 20% un α -/ β - Si_3N_4 fāžu attiecība ir tuva vienam. Sistēmā Si_3N_4 -SiC silīcija nitrīds ir rentgenamorfā stāvoklī, bet karbīds ir β -SiC formā.



2.4. att. Raksturīgās izmantoto nanodaļiņu formas:

1 - Si_3N_4 - 90 masas % SiC ; 2 - TiN ; 3 - Al_2O_3 ; 4 un 4a - Si_3N_4 - TiN



2.5. att. Izmantoto ZrO_2 (1), $SiC-Si_3N_4$ (2), TiN (3) un Si_3N_4-TiN (4) nanopulveru fāžu sastāvs

2.2.2. Silīcija karbīdu saturošās nanokompozīcijas

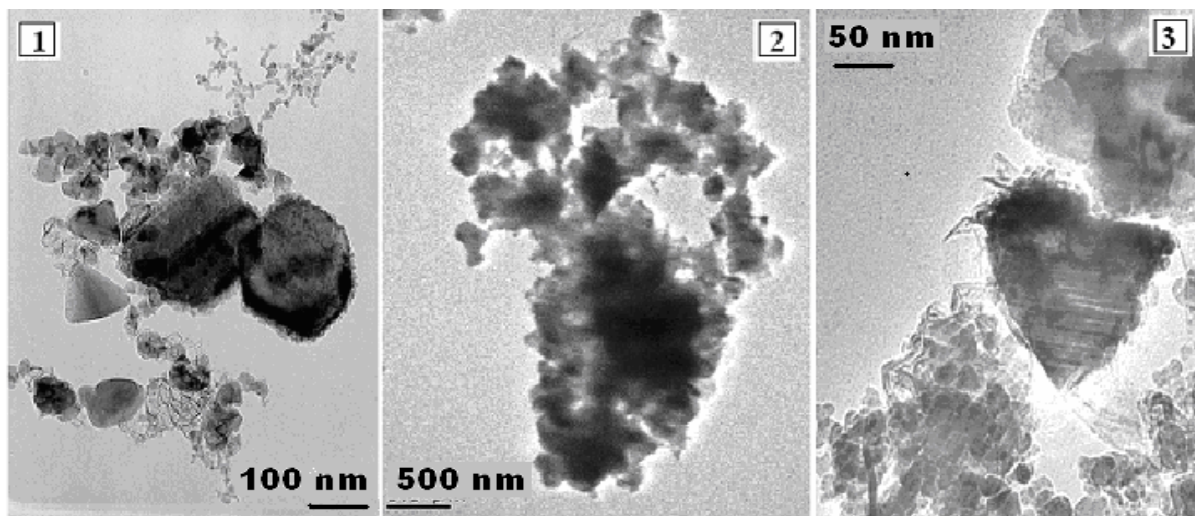
Pētījumos izmantoti divi dažādi SiC saturoši sastāvi (Si_3N_4-SiC nanopulveri) ar 10 masas % (A sērijas paraugi) un 80 masas % SiC (B sērijas paraugi) un to kompozīcijas ar oksīdu piedevām ($Si_3N_4-SiC - Al_2O_3 - Y_2O_3$), kā arī atsevišķi oksīdi – Al_2O_3 un Y_2O_3 –, kas visi iegūti augstfrekvences plazmā. Iegūto nanopulveru raksturojums dots 2.3. tabulā (Al_2O_3 un Y_2O_3 - 2.2. tabulā). Augsta spiediena karstās presēšanas eksperimentos izmantoti divi citi $SiC-Si_3N_4$ nanokompozīciju sastāvi (C sērija) ar atšķirīgu brīvā oglekļa saturu. Izmantotās nanopulveru kompozīcijas sastāv no $\beta-SiC$ un daudz smalkāka, pārsvarā rentgenamorfa Si_3N_4 (2.6. att. 1).

Plazmā iegūto $SiC-Si_3N_4$ un $SiC-Si_3N_4 - Al_2O_3 - Y_2O_3$ nanodaļiņu mikrofotogrāfijas redzamas 2.6. attēlā. Izmantoto kompozīciju fāžu sastāvs parādīts 2.7. attēlā.

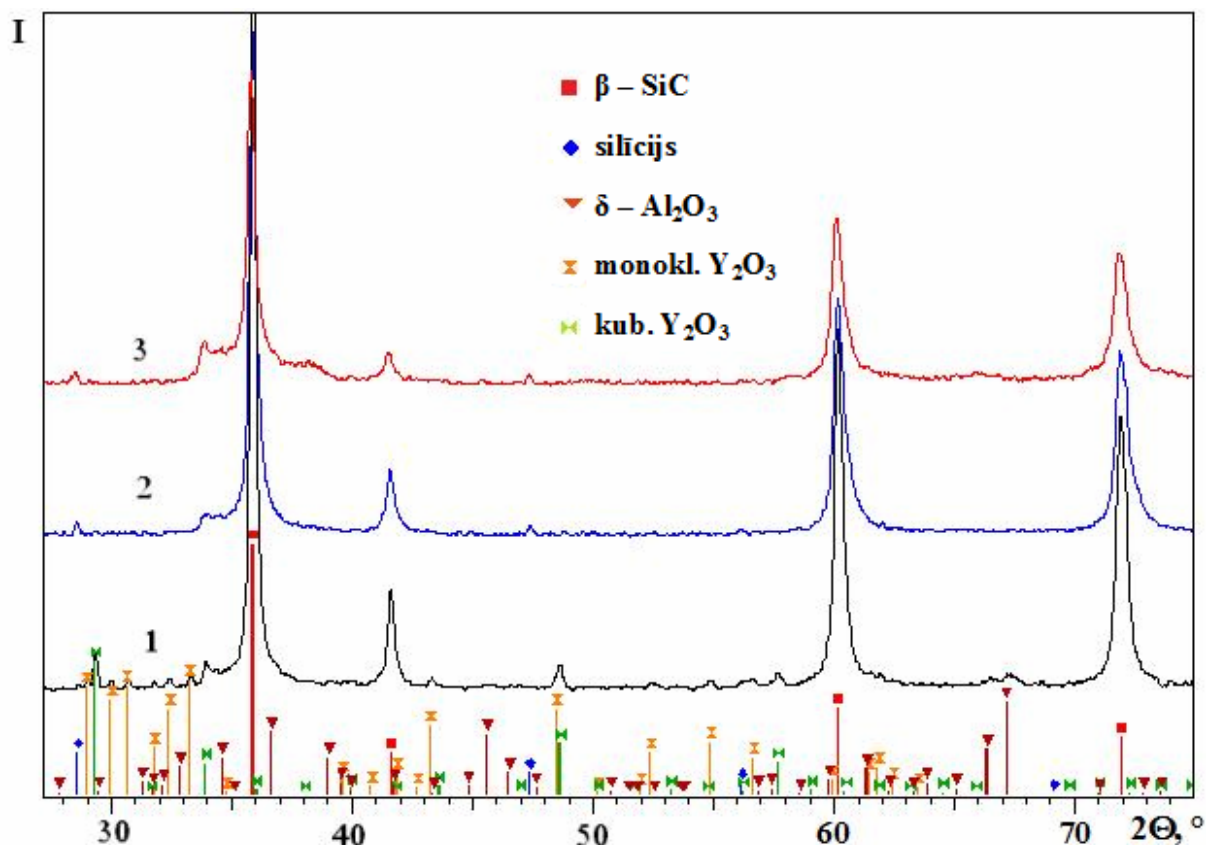
2.3. tabula

Izmantoto SiC saturošo nanopulveru ķīmiskais sastāvs un daļiņu izmērs

No.	Sērija	Nanopulveris	Ķīmiskais sastāvs, masas %						$S_{ip.}$, m^2/g	d_{50} , nm
			SiC	Si ₃ N ₄	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃	Si _{brīv.}	C _{brīv.}		
1	A	SiC-Si ₃ N ₄	10,0	85,5	-	-	0,6	-	53	40
2	A	SiC-Si ₃ N ₄ - Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	8,0	78,0	7,0	3,6	0,8	1,9	55	40
3	B	SiC-Si ₃ N ₄	80,0	11,5	-	-	0,8	8,0	60	35
4	B	SiC-Si ₃ N ₄	87,7	9,5	-	-	0,3	0,3	40	50
5	B	SiC-Si ₃ N ₄ - Al ₂ O ₃ -Y ₂ O ₃	70,0	16,0	7,4	3,6	0,6	2,0	45	45
6	C	SiC-Si ₃ N ₄	74	18	-	-		8,0	50	40
7	C	SiC-Si ₃ N ₄	80	20				0	40	50



2.6. att. Tipiskas Si₃N₄ – SiC (1, 2) un Si₃N₄–SiC - Al₂O₃-Y₂O₃ (3) nanopulveru daļiņu formas



2.7. att. Izmantoto $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC} - \text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ nanokompozīciju fāžu sastāvs: 1 – $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, Al_2O_3 un Y_2O_3 nanopulveru mehāniskais maisījums; 2 – ķīmiski ar Al_2O_3 un Y_2O_3 pārklātais $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ nanopulveris; 3 - plazmā sintezētā kompozīcija $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC} - \text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$

2.2.3. Sialonus veidojošu nanopulveru kompozīcijas

Dažādu sastāvu sialonu izveidei izmantoti sekojoši nanokomponenti: atsevišķi nanopulveri Si_3N_4 , AlN , Al_2O_3 , Y_2O_3 un nanokompozīcijas $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$ ($90\%\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}10\%\text{AlN}$, $73\%\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}27\%\text{AlN}$), $\text{AlN-Y}_2\text{O}_3$ ($90\%\text{AlN-}10\%\text{Y}_2\text{O}_3$), $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$. To raksturojums un morfoloģija doti **2.4.** tabulā (Al_2O_3 un Y_2O_3 - **2.2.** tabulā) un **2.8.** attēlā.

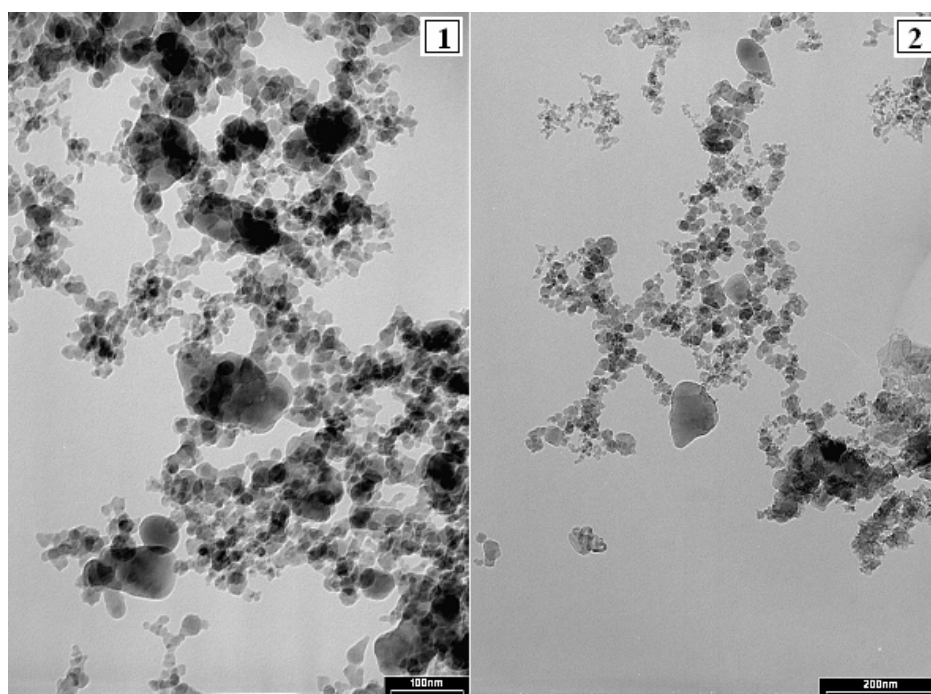
Plazmā sintezētie sialona nanopulveri satur daudz mazāk kristāliskās fāzes nekā Si_3N_4 un $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}6\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}3\text{Al}_2\text{O}_3$ nanopulveri. Atsevišķu oksīda fāžu klātbūtne šajās kompozīcijās nav novērota.

2.4. tabula

Sialonu ieguvei izmantoto nanopulveru ķīmiskais sastāvs un daļiņu lielums

Izmantotās pulveru kompozīcijas	Ķīmiskais sastāvs, masas % *					$S_{ip.}$ m^2/g	d_{50} , nm
	Si_3N_4	AlN	Al_2O_3	Y_2O_3	$Si_{brīvais}$		
Si_3N_4	98,1	-	-	-	0,7	65	40
AlN	-	97,0	-	-	-	40	50
Si_3N_4 - 27%AlN	71,1	27,1	-	-	0,4	75	30
Si_3N_4 - 10%AlN	88,0	9,7	3,9	-	0,6	50	40
AlN- Y_2O_3	-	89,1	-	9,8	-	30	60
Si_3N_4 - AlN- Al_2O_3 - Y_2O_3	83,7	8,0	2,6	4,1	1,3	70	30

* - iztrūkums masas bilancē ir no gaisa adsorbētais skābeklis

2.8. att. Si_3N_4 -AlN (1) un Si_3N_4 -AlN- Al_2O_3 - Y_2O_3 (2) nanopulveru mikrofotogrāfijas

2.3. Rūpnieciski iegūto pulveru kompozīcijas

Paralēli paraugu izgatavošanai no nanopulveriem saķepināšanas procesu salīdzināšanai izmantoti arī rūpnieciskie pulveri, no kuriem pagatavotas tāda paša sastāva kompozīcijas, kā no nanopulveriem. Izmantoti α - Si_3N_4 (UBE, SN-10E), AlN (H.C.Starck Grade C), Al_2O_3 (Alcoa Chemie GmbH, A16SG) un Y_2O_3 (H.C.Starck, grade C) pulveri. To īss raksturojums dots 2.5. tabulā.

2.5. tabula

Pētījumos izmantoto rūpniecisko pulveru raksturojums

Savienojums	Marka	Firma	$S_{\text{ip.}}$, m^2/g	d_{50} , μm	Tīrība
α - Si_3N_4	SN-10E	UBE	10	2,0	O < 2,0%; Cl, Fe < 100 ppm; Ca, Al < 50 ppm
AlN	Grade B	H.C.Starck	2 – 4	2,0 – 4,5	Fe < 50 ppm; O < 1,5 ppm
Al_2O_3	A16SG	Alcoa Chemie GmbH	8-10	0,4 – 0,5	
Y_2O_3	Grade C	H.C.Starck	10 – 16	0,9	

Firmas UBE silīcija nitrīda kristalizācijas pakāpe ir 99% un tā sastāvā ir 97% α - Si_3N_4 .

No rūpnieciskiem pulveriem izgatavoto paraugu apzīmējumam pievienots burts „R”.

2.4. Paraugu sagatavošana saķepināšanai

Pētījumos par otrās fāzes piedevu lomas noskaidrošanu silīcija nitrīda kompozīcijās par galveno silīcija nitrīda sastāvu izvēlēta plazmoķīmiskās sintēzes ceļā iegūtā Si_3N_4 - 6 % Y_2O_3 - 3 % Al_2O_3 nanokompozīcija, kas izmantota par atskaites sastāvu. Otrās fāzes piedevu lomas noskaidrošanai izmantoti TiN, ZrO_2 un SiC (90 % SiC - 10 % Si_3N_4 formā) nanopulveri, kas pievienoti izejas sastāvam (Si_3N_4 - 6 % Y_2O_3 - 3 % Al_2O_3) kā 10 masas % piedeva, tos mehāniski samaisot. Līdzīgā veidā pagatavots tāda paša sastāva maisījums no Si_3N_4 - 10 % TiN ar Y_2O_3 un Al_2O_3 piedevām.

Si_3N_4 -SiC kompozīciju gadījumā pētīta saķepināšanas piedevu ievadīšanas veida ietekme uz materiālu kompaktēšanos un īpašībām. Tika izmantoti trīs dažādi šo pulveru kompozīcijas (maisījums ar 3,5 % Y_2O_3 un 7 % Al_2O_3) ieguves veidi: 1) atsevišķu

nanokomponentu ($\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ un oksīdu piedevas) mehāniska sajaukšana bumbu dzirnavās; 2) ķīmiska oksīdu izgulsnēšana no šķīdumiem uz $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ nanodaļiņu virsmas; 3) vienlaicīga $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ un oksīdu piedevu sintēze un sajaukšana plazmas sintēzes gaitā.

Lai ķīmiski izgulsnētu oksīdu piedevas, plazmā iegūtās $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ nanodaļiņas ar ultraskaņu disperģētas etanolā un samaisītas ar alumīnija un itrija nitrātu šķīdumu. Izgulsnēšana regulēta, pievienojot NH_4OH . Iegūtais maisījums mazgāts un hidroksīdi sadalīti, karsējot argona atmosfērā.

Lai novērtētu un salīdzinātu nanopulveru saķepšanas spēju, paralēli izgatavotas tāda paša sastāva kompozīcijas no rūpnieciskiem pulveriem (skat. 2.5. tab.).

Visas kompozīcijas mehāniski samaisītas bumbu dzirnavās.

Kompozīciju pulveru un paraugu apzīmējumi ir norādīti nodaļā 3.2., aprakstot eksperimentu rezultātus.

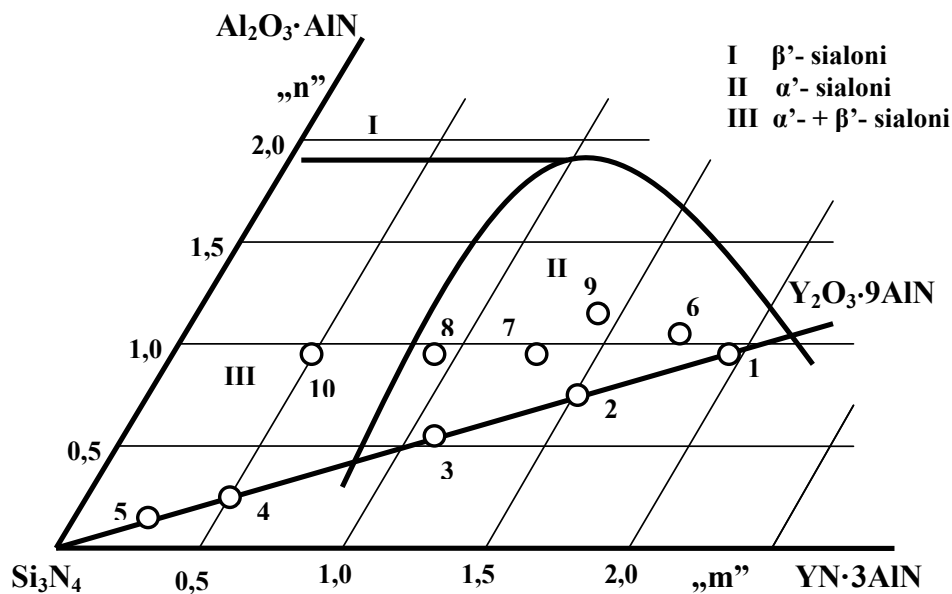
Sialoniem ir veidotas divas paraugu sērijas: vispirms veica atsevišķus pētījumus brīvi izvēlētās vietās sialonu eksistences apgabalā (A sērija) un pēc tam veikti sistemātiski visa sialonu eksistences apgabala pētījumi (B sērija). Katras sērijas paraugu apzīmējumi sākas, attiecīgi, ar burtu „A” vai „B”.

A sērijas sialonu sastāvi fāžu diagrammā [123] $\text{Si}_{12}\text{N}_{16} - \text{Al}_{12}\text{O}_{12}\text{N}_4 - \text{Y}_4\text{Al}_{12}\text{N}_{16}$ (2.9.a att.) izvēlēti gan pa līniju $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{AlN}$ (paraugi A1-A5), gan arī visā sialonu apgabalā (paraugi A6-A10), lai noteiktu saķepšanas temperatūru un materiāla īpašību atkarību no sastāva un izvēlētos optimālos sastāvus konkrētu pielietojumu vajadzībām.

Nanokompozīciju sastāvus gatavoja no Si_3N_4 un nanokompozīcijas 10 % $\text{Y}_2\text{O}_3 - 90$ % AlN . Tas nozīmē, ka Y_2O_3 un AlN attiecība visos aplūkotajos sastāvos ir nemainīga, bet $\text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{AlN}$ saturs samazinās, pieaugot parauga numuram (kārtas skaitlim) no A1 uz A5. Sastāvam A3 atbilstošs paraugs A3* ir gatavots no $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$ un Y_2O_3 nanopulveriem. Paraugi no A6 līdz A10 ir ar lielāku skābekļa saturu un fāžu diagrammā atrodas ārpus līnijas $\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{Y}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{AlN}$. Šos sastāvus gatavoja no $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN}$ (paraugi no A6 līdz A8) un $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ (paraugi A9 un A10) nanokompozītiem un neliela daudzuma AlN (*H.C.Starck, grade B*), Y_2O_3 (*H.C.Starck, grade C*) un Al_2O_3 (*Alcoa Chemie GmbH, A16SG*) pulveru piedevām sastāvu koriģēšanai. Tāda paša sastāva kompozīcijām no rūpnieciskajiem pulveriem pie apzīmējuma pievienots indekss „R” : A1R ... A10R.

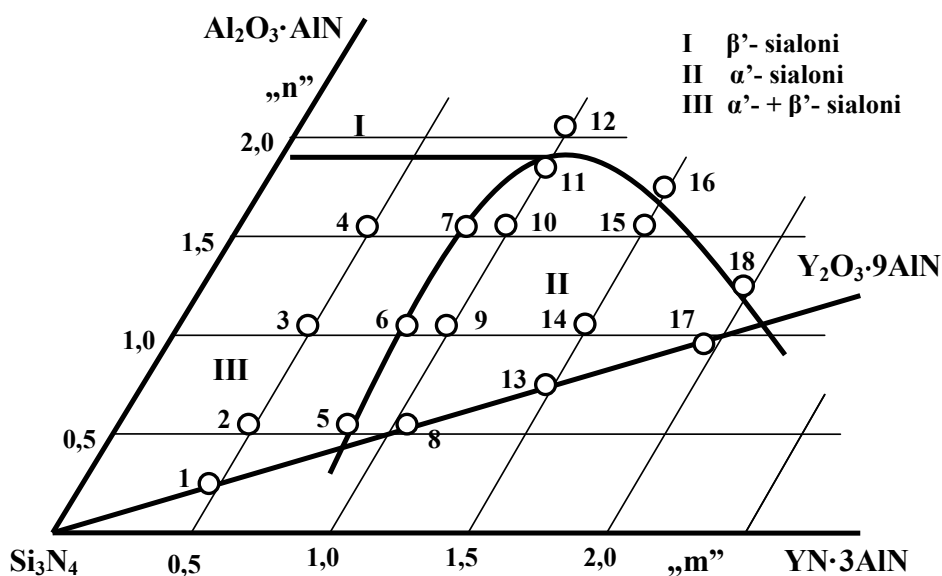
Otrajā eksperimentu sērijā (B sērija) izgatavotas 18 dažāda sastāva α - sialonu kompozīcijas saskaņā ar formulu $\text{Y}_{m/3}\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$ vai α - sialonu apgabala tuvumā. Šie sastāvi ir attēloti fāžu diagrammā $\text{Si}_{12}\text{N}_{16} - \text{Al}_{12}\text{O}_{12}\text{N}_4 - \text{Y}_4\text{Al}_{12}\text{N}_{16}$ (2.9b. att.). Tādējādi gala

kompozīcijas var sastāvēt vai nu no vienfāzes α - sialona vai α - + β - sialonu kompozīcijas, saskaņā ar fāžu diagrammu [123].



2.9a. att. A sērijas paraugu atrašanās vieta fāžu diagrammā sistēmā Y-Si-Al-O-N

Šo sastāvu izgatavošanai izmantota Si_3N_4 – 27 masas % AlN nanokompozīcija un Al_2O_3 , Y_2O_3 un Si_3N_4 nanopulveru piedevas sastāvu koriģēšanai.



2.9b. att. B sērijas pētīto paraugu atrašanās vieta sistēmas Y-Si-Al-O-N fāžu diagrammā

Tā kā darbā ir izmantoti daudzi savienojumi un to kompozīcijas, tad precīzi pētījumos izmantoto sastāvu apzīmējumi ir doti 3.3. nodaļas sākumā, aprakstot eksperimentālos rezultātus.

Visas pētījumos izmantotās kompozīcijas ieguva, 15 stundas mehāniski sajaucot bumbu dzirnavās izvēlētos paraugu sastāvus, kuri sasnēti ar precizitāti līdz 0,001 g. Vienīgi B sērijas sialonu sajaucšanai lietotas planetārās dzirnavas. Izmantots polietilēna trauks un silīcija nitrīda lodes. Kā dispersijas vide izmantots izopropanols. Lietojot tradicionālās saķepināšanas paņēmienu, maisījumiem vēl pievienoja 2 masas % stearīnskābes, lai uzlabotu paraugu presējamību. HP un SPS procesos plastifikatoru nelieta. Pēc sajaucšanas masu 1 stundu apstrādāja ar ultraskaņu, lai kavētu aglomerātu atkārtotu veidošanos, un vēl 2 stundas sajauca bumbu dzirnavās. Tāpat apstrādāja arī jau gatavās plazmā iegūtās nanokompozīcijas, piem., Si_3N_4 -6% Y_2O_3 -3% Al_2O_3 .

Visus SiC saturošos pulveru paraugus 24 stundas homogenizēja izopropanolā bumbu dzirnavās polietilēna traukā ar silīcija karbīda bumbām.

B sērijas sialonu kompozīcijas gatavoja, 3 stundas mehāniski sajaucot izejas pulverus izopropanolā planetārajās dzirnavās (400 apgr./min.) silīcija nitrīda traukā un izmantojot silīcija nitrīda bumbas.

Pēc sastāvu samaisīšanas tos žāvēja 80 °C temperatūrā un sijāja caur 200 μm sietu. Gatavojot paraugus saķepināšanai parastajā krāsnī (bezspiediena saķepināšana) vai saules enerģijas krāsnī, presēja paraugus (presēšanas spiediens 200 MPa) ar diametru 15 mm un augstumu 7-8 mm. Stearīnskābi izdedzināja 600 °C temperatūrā slāpekļi. Presētu paraugu blīvums paraugiem no nanopulveriem bija 40-48 % (Si_3N_4 -6 Y_2O_3 -3 Al_2O_3 nanokompozītu blīvums nepārsniedza 33 - 36 %), bet no rūpnieciskiem pulveriem - 50 - 57 %.

2.5. Keramisko materiālu ieguves metodes

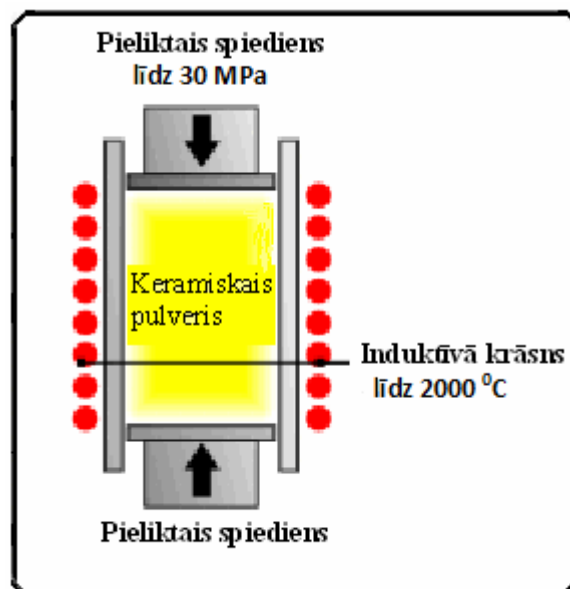
2.5.1. Tradicionālā bezspiediena saķepināšana

Tradicionālās bezspiediena saķepināšanas režīmos paraugus apdedzināja slāpekļa atmosfērā, temperatūru intervālā 1000-1750 °C, izotermiski izturot 2 stundas, temperatūras celšanas ātrums 10°/min. Parasti procesu līdz 1000 °C veica vakuumā, lai maksimāli atbrīvotu daļiņu virsmu no adsorbētām gāzēm, galvenokārt, skābekļa. Paraugus atdzesēja kopā ar krāsni.

2.5.2. Karstā presēšana

Liela daļa karstās presēšanas eksperimentu ir veikti 5. EK Ietvarprogrammas apakšprogrammas „Humānā potenciāla uzlabošana” („Improving Human Potential” - IHP) projekta II-24 „Augsttemperatūras konstrukcijas materiāli uz nanodispersa silīcija nitrīda bāzes” ietvaros, Austrijas pētniecības centrā Seibersdorfā (ARC Seibersdorf research GmbH) Kosmisko materiālu testēšanas departamentā (Aerospace Materials Technology Testhouse, ARC Seibersdorf research GmbH), kā arī projekta „Uz Si_3N_4 -SiC bāzes veidotu materiālu kompaktēšana” ietvaros, kas realizēts Moderno materiālu un molekulārās zinātnes integrētajā centrā (Integrated Centre for Advanced Materials and Molecular Science) Bratislavā (Slovākija).

Karstās presēšanas eksperimentiem izmantotas vairākas iekārtas, piem., HPW 315/400-2200-1000-KS/SP, FCT Systeme GmbH ar induktīvo karsēšanu (ARCS) un ELATEC (Bratislavā). Karstās presēšanas shematiskais attēls ir dots 2.10. attēlā, bet iekārtas HPW 315/400-2200-1000-KS/SP vispārējais izskats dots 2.11. attēlā. Šī paņēmiena priekšrocība ir vienlaicīga parauga karsēšana un tā aksiāla presēšana, kas ļauj palielināt materiāla blīvumu un struktūras viendabību un tādējādi ievērojami uzlabot materiāla īpašības.



2.10. att. Karstās presēšanas principiālā shēma

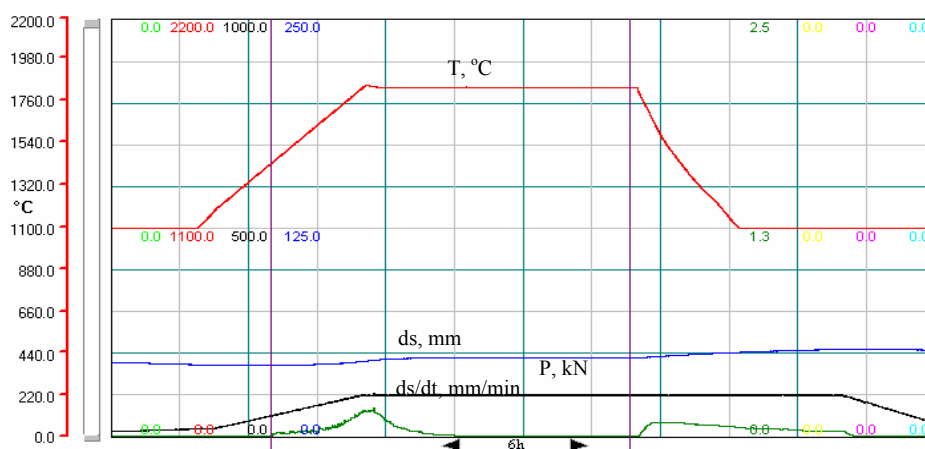
Pulveru saķepināšanas režīmi pamatā bija šādi: saķepināšana slāpekļa atmosfērā pie temperatūras celšanas ātruma $10^\circ/\text{min}$. un presēšanas slodzes - 30 MPa. Saķepināšanas temperatūra bija 1750, 1800, 1850 un 1910°C , bet izotermiskās izturēšanas ilgums 1 vai 2

stundas (konkrētie režīmi tiks minēti pie konkrētu eksperimentu rezultātu izvērtēšanas). Visi paraugi iegūti vienādos saķepināšanas režīmos. Strādājot ar HPW 315/400-2200-1000-KS/SP iekārtu, iegūto paraugu izmērs bija: diski ar diametru 65 mm un biezumu 6 mm, no kuriem izgriezta un pulēja paraugus ar izmēriem 5x5x45 mm lieces izturības noteikšanai. Strādājot ar citām karstās presēšanas iekārtām, paraugu diametrs bija 10 mm.



2.11. att. Iekārta HPW 315/400-2200-1000-KS/SP

Viens no nanopulveru kompaktēšanas režīmu piemēriem dots **2.12.** attēlā (ds - sarukums, ds/dt - sarukuma ātrums).

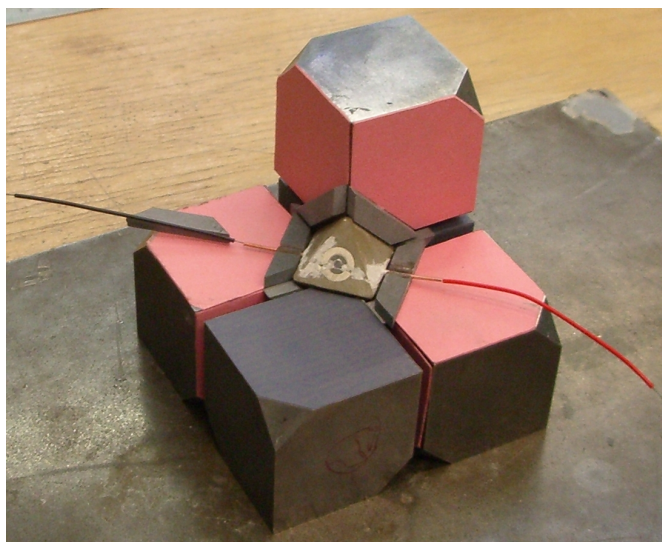


2.12. att. Karstās presēšanas kompaktēšanas režīma piemērs

2.5.3. Karstā presēšana augstos spiedienos

Pētījumi par dažu silīcija nitrīdu saturošu kompozīciju kompaktēšanu, izmantojot augstus spiedienus, veikti 6. EK Ietvarprogrammas apakšprogrammas “Pētniecības infrastruktūras: transnacionālā pieeja - Research Infrastructures: Transnational Access” (Materiālu struktūra un īpašības augstās temperatūrās) projektā „Augstspiediena karstās presēšanas iekārtas izmantošana nanostrukturētu keramikas materiālu ražošanai” Bavārijas Ģeoinstitūtā (Bayerisches Geoinstitut) Bairoitā (Vācija).

Kompaktus materiālus ieguva ar augstspiediena karstās presēšanas paņēmieni (iekārta ar presēšanas spiedienu līdz 10 GPa un saķepināšanas temperatūru līdz 1800 °C). Paraugu (diametrs 2 mm un augstums 3 mm) iepresēja mazā rēnija kapsulā un MgO cilindrā, kurā nostiprināja arī W/Re termopāri. Visu šo bloku ievietoja MgO saturošas keramikas oktaedrā, kuru aptver 8 kubiski WC bloki (2.13. att.). Šī konstrukcija kopumā (oktaedrs ir šīs sistēmas deformējamā daļa) pārnes spiedienu no preses (2.14. att.) uz paraugu [124].



2.13. att. Kompaktēšanas bloks, kas sastāv no astoņiem volframa karbīda blokiem (“laktām”) un keramiska oktaedra (astoņskaldņa), caur kuru notiek spiediena pārnese uz paraugu

Paraugus līdz nepieciešamajam spiedienam saspieda 3,5 stundu laikā un šajā spiedienā turēja 2 stundas. Pēc tam spiedienu lēni (apmēram 15 stundu laikā) pazemināja līdz normālam spiedienam. Paraugu karsēšanu veica (temperatūras celšanas ātrums 100 °C/min, izturēšanas ilgums – līdz 10 min.) maksimālajā darba spiedienā. Konkrēti kompaktēšanas režīmi doti tabulā 2.6.



2.14 att. 1000 tonnu prese ar kompaktēšanas bloku

2.6. tabula

Augstspiediena karstās presēšanas režīmi

No.	Paraugi	Sērija	Presēšanas spiediens, GPa	Saķepināšanas temperatūra, °C	Saķepināšanas laiks, min
1	Si ₃ N ₄ – SiC – C _{brīv.}	C	8	1500	5
2	Si ₃ N ₄ – SiC	C	8	1500	5
3	Si ₃ N ₄ – SiC	C	8	1800	3

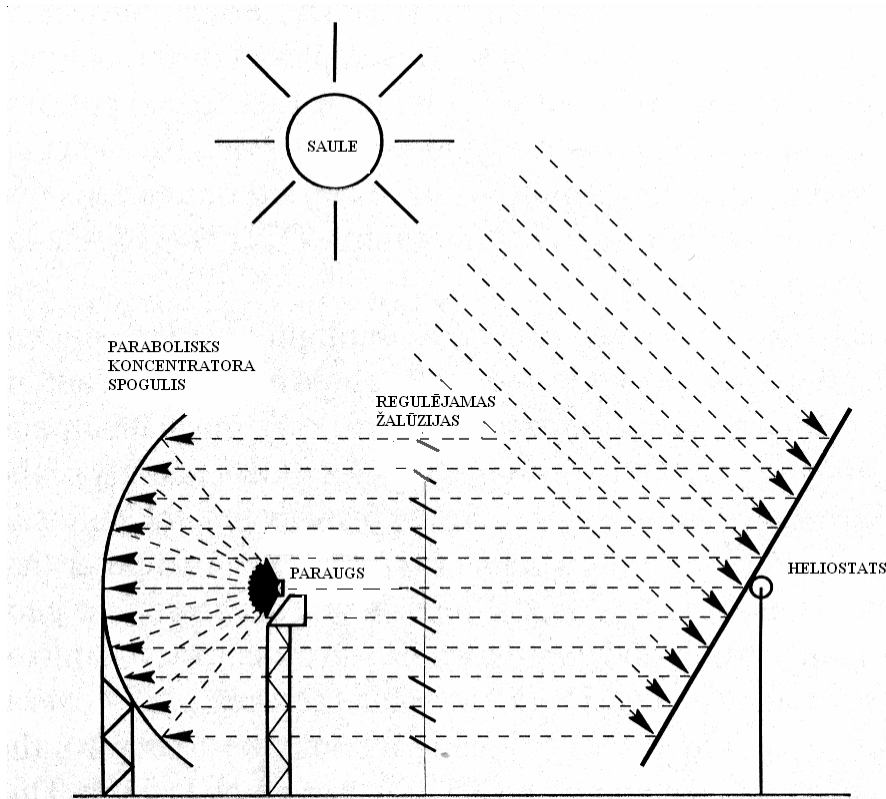
2.5.4. Saķepināšana saules enerģijas krāsnī

Arī saules enerģijas krāsns izmantošanas iespējas kompakto nanostrukturētu materiālu ieguvē no nanopulveriem ir pētītas vairāku starptautisko projektu ietvaros (5. Ietvarprogrammas “IHP ietvarprogrammas Horizontālā programma pētniecībai un attīstībai, izmantojot iekārtas” (Framework IHP horizontal programme for Research and Development using facilities“ projektā “Plataforma Solar de Almeria” (Spānija) ar projektu „Pētījumi par koncentrētas saules enerģijas ietekmi uz nanoizmēru silīcija nitrīda konstrukciju materiāliem”; IHP programmā sadarbībā ar ARC Seibersdorf research GmbH (Austrija), projekts “Inovātīvās nanostrukturālo materiālu iegūšanas metodes saules enerģijas krāsnī”; 6. Ietvarprogrammas projektā SOLFACE (Francija), projekts “Uz silīcija nitrīda/silīcija karbīda bāzes veidotas nanostrukturālas keramikas saķepināšana saules enerģijas krāsnī”).

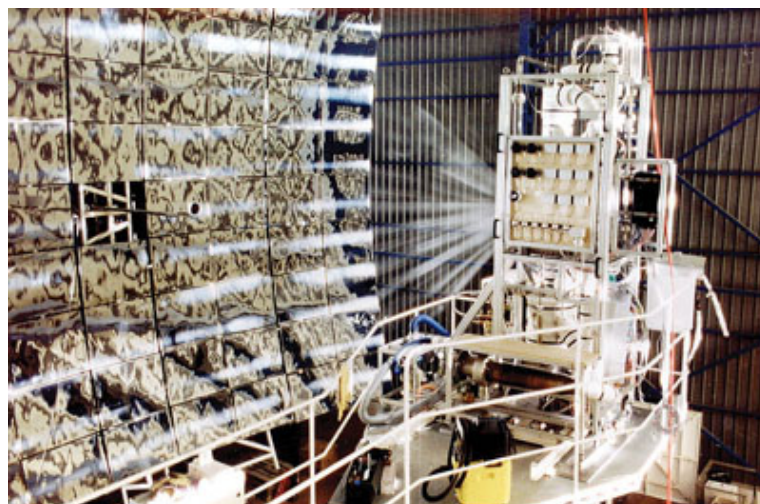
Saules enerģijas krāsns principiālā shēma un foto redzami **2.15.** un **2.16.** attēlā. Saules krāsns sastāv no plakana heliostata, paraboliska spoguļa koncentratora, aizvirtņa un darba zonas, kas atrodas koncentratora fokusā [125].

Plakanie koncentrējošie spoguļi jeb heliostati atstaro paralēlo saules staru kūli uz parabolisko šķīvi, kas to fokusē uz darba virsmu. Aizvirtnis atrodas starp heliostatu un koncentratoru un regulē gaismas plūsmu, kas nokļūst uz koncentratora. Zem fokusa plaknes atrodas darba galdīņš, ko var pārvietot trīs virzienos (uz augšu-leju, uz priekšu-atpakaļ, pa labi-pa kreisi), kas ļauj ar lielu precizitāti novietot paraugu fokusā. Galvenie saules enerģijas krāsns tehniskie parametri ir doti **2.7.** tabulā.

Temperatūras celšanas ātrums līdz saņemšanas temperatūrai (1600 – 1750 °C) bija robežās no 30 līdz 180 °C/min. Izturēšanas laiks saņemšanas temperatūrā no 10 līdz 60 min. Paraugi saņemti slāpekļa atmosfērā.



2.15. att. Saules krāsns shematiskais attēls



2.16. att. Saules krāsns: koncentrators (pa kreisi) un uztvērējs staru fokusā (pa labi)

2.7. tabula

Saules krāsns tehniskie parametri

Plakans heliostats	4 vienības ar 53,6 m ² virsmu katrai un kopējo atstarojošo virsmu 214 m ² . Atstarošanas pakāpe katrai vienībai 90 %
Regulējamas žalūzijas (aizvirtnis)	Veido 11,5x11,2 m virsmu. Sastāv no 30 sloksnēm, kas sakārtotas 2 slejās
Parabolisks koncentratora spogulis	Sastāv no 89 sfēriskām sendviča tipa skaldnēm (1,21x0,91 m katra). Kopējā atstarojošā virsma 98,5 m ² . Atstarošanas pakāpe 94%
Darba galdiņš	0,6x0,7 m darba virsma zem fokālā punkta
Saules krāsns jauda (parametri pie 100 % jaudas un saules starojuma 1000 W/m ²)	maksimālā plūsma 3000 W/m ² kopējā jauda 58 kW fokusa diametrs (90%) 23 cm
Reakcijas kamera ar kontrolējamu atmosfēru	Aprīkota ar vakuumsūkni un gāzes padevi

2.5.5. Dzirkstelzīlādes plazmas saķepināšana (SPS)

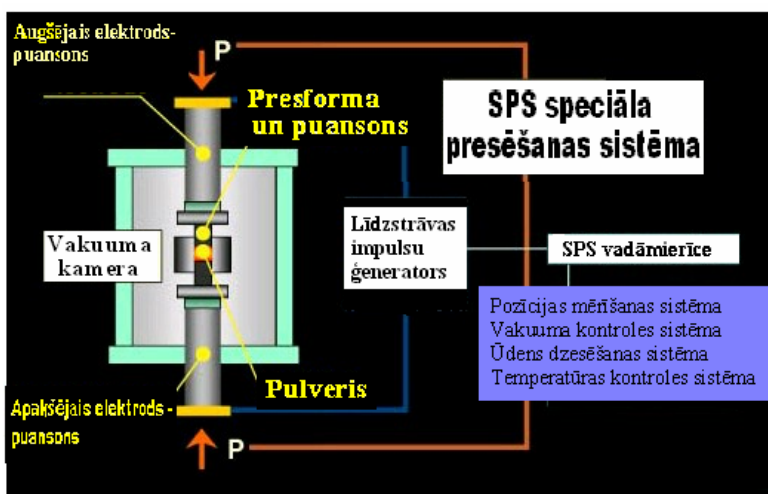
Pēdējos gados pieaug interese par elektroimpulsu (elektroizlādes, plazmas) pulverveida materiālu saķepināšanas metodēm, tā saucamo „SPS” (Spark Plasma Sintering) vai „FAST” (Field Assisted Sintering Technique). Izstrādāta jauna karsto prešu paaudze, kas izmanto vismodernāko SPS/FAST tehnoloģiju un garantē efektīvu un drošu šo tehnoloģiju priekšrocību izmantošanu [112].

Ar šo kompaktēšanas metodi paraugs uzkarst uz caur to plūstošas strāvas rēķina. Tādēļ kompaktēšanas cikla ilgums var būt dažas minūtes. Īsu līdzstrāvas impulsu padeve daudzos materiālos izsauc papildus kompaktēšanās aktivitātes pieaugumu, pateicoties tādiem procesiem kā Džoula uzkaršana, plazmas rašanās, elektromigrācija, kas notiek pulvera daļiņu saskares punktos. Tas ļauj strādāt zemākās temperatūrās vai ar mazākiem presēšanas spiedieniem un īsāku procesa laiku, salīdzinājumā ar tradicionālo karsto presēšanu.

Šie apstākļi rada jaunas iespējas dažādu materiālu ar unikālām īpašībām ieguvē, piem.:

- nanomateriālu saķepināšana bez raksturīgās graudu augšanas;
- funkcionāli gradiētu materiālu ieguve;
- kompozītmateriālu ieguve;
- inovatīvo cieto kausējumu ieguve;
- alumīnija, vara kausējumu, intermetalīdu ieguve;
- strukturālās un funkcionālās keramikas ieguve.

Kompaktēšana ar plazmas izlādes (turpmāk tekstā “SPS”) paņēmieni ir veikta ar vairākām iekārtām – ar firmas FCT Systeme GmbH (HP D 25/1) iekārtu veikti silīcija karbīda saķepināšanas pētījumi, bet ar firmas Toshiba (Dr. SINTER, SPS-825.CE) iekārtu – sialonu kompaktēšanas pētījumi. SPS kompaktēšanas principiālā shēma ir dota 2.17. attēlā.



2.17. att. SPS kompaktēšanas principiālā shēma



a



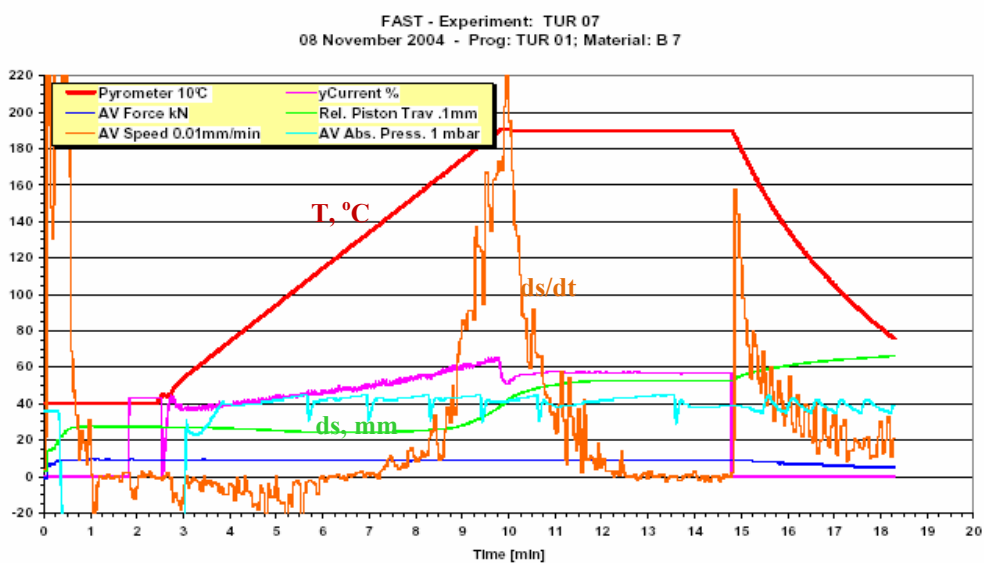
b

2.18. att. SPS iekārtas: HP D 25/1 (a) un 825.CE (b)

Pēc [126] datiem SPS izmantošana ļauj pazemināt silīcija nitrīda nanokeramikas saķepināšanas temperatūru par 100-150 °C.

Ar HP D 25/1 iekārtu (2.18. att. (a)) strādāja temperatūrās līdz $T = 1900$ °C ar temperatūras celšanas ātrumu 200 °/min., presēšanas spiedienu 30 MPa un slāpekļa spiedienu darba kamerā 40 mbar pulsācijas režīmā 10/5/1/0 ms. Paraugu diametrs bija 40 mm.

Viens no nanopulveru kompaktēšanas ar SPS iekārtu HP D 25/1 režīmu piemēriem dots 2.19. attēlā.



2.19. att. SPS kompaktēšanas režīma piemērs

SPS-825.CE iekārtai (2.18. att. (b)) izmantotais darba režīms bija šāds: temperatūras celšanas ātrums līdz 1600 °C 100 %/min, no 1600 °C līdz 1700 °C – 50 %/min, izotermiskās izturēšanas laiks 1700 °C – 5 min, dzesēšana kopā ar krāsni. Presēšanas spiediens 30 MPa. Saķepināšana veikta vakuumā. Strāvas pulsācijas ātrums bija 14 impulsi sekundē.

2.6. Nanopulveru un materiālu pētīšanas metodes

Pulveru ķīmiskā sastāva (N, C, Si_{brīvais}, Y, Al, Ti) noteikšanai izmantoja ķīmisko analīzi.

N noteikšana: Tā kā Si₃N₄ nešķīst neorganiskās skābēs, slāpekli nosaka, silīcija nitrīdu karsējot ar NaOH slāpekļa atmosfērā, un izdalījušos amonjaku uztver titrētā 0,1 n H₂SO₄.

C noteikšana: Kopējo oglekli nosaka, sadedzinot paraugu 1000 – 1100 °C skābekļa atmosfērā. CO₂ nosaka, izmantojot gāzu absorbcijas metodi, un aprēķina oglekļa saturu paraugā.

Si_{brīvā} noteikšana: Metode balstās uz to, ka brīvais silīcijs šķīst 40% NaOH šķīdumā. Veidojas silikāts, bet brīvais silīcijs šķīstot izdala ūdeņradi. Brīvā silīcija daudzumu nosaka, izmērot izdalītā ūdeņraža tilpumu.

Y noteikšana: Itrijs nosaka ar spektrofotometrisko metodi. Vāji skābā vidē itrija jons ar arsenāzo III veido krāsainu komplekso savienojumu, ko izmanto spektrofotometriskajā noteikšanā pie $\lambda=660$ nm.

Al noteikšana: Alumīniju nosaka ar spektrofotometrisko metodi. Alumīnija jons ar reaģentu eriohromcianīnu R veido sarkani violetu komplekso savienojumu, ko izmanto spektrofotometriskajā noteikšanā pie $\lambda=535$ nm.

Ti noteikšana: Izmanto diferenciālo spektrofotometrisko metodi. Titāna šķīdumam skābā vidē (pH ap 1) pievieno ūdeņraža peroksīda šķīdumu, veidojas titāna peroksiskābe, kas krāsota intensīvi oranžā krāsā, ko izmanto spektrofotometriskajai noteikšanai pie $\lambda=410$ nm.

Slāpekļa un skābekļa noteikšanai izmanto arī instrumentālās analīzes metodi ar iekārtu ELTRA, ON900.

Pulveru īpatnējās virsmas noteikšanai izmantota BET argona adsorbcijas - desorbcijas metode.

Daļiņu izmērs un morfoloģija noteikta ar caurstarojošo elektronu mikroskopu (TEM) Philips CM20. Vidējo daļiņu lielumu d_{50} noteica, rēķinot no pulveru īpatnējās virsmas datiem, pēc formulas (2), kā arī analizējot elektronu mikroskopijas uzņēmumus.

$$d_{50} = 6 / \rho \cdot S \quad (2),$$

kur ρ ir daļiņas blīvums, bet S – daļiņas īpatnējā virsma, pieņemot, ka daļiņu forma ir sfēriska,

Pulveru un saķepināto paraugu fāžu sastāvu noteica ar rentgendifraktometriskās analīzes (XRD) palīdzību (DRON-3 un Advance D8, Bruker AXS).

Saķepināto paraugu blīvuma un vaļējās porainības noteikšanai izmantoja Arhimeda metodi.

Saķepināto SiC paraugu blīvumu analizēja arī ar dzīvsudraba immersijas (iegremdēšanas) metodi.

Saķepināto paraugu mikrostruktūru analizēja ar skenējošo elektronu mikroskopu (SEM) (Hitachi, S4800 un Supra 40VP, Zeiss, HR-SEM). Paraugus pēc saķepināšanas sagrieza 5x5x45 mm stienīšos, slīpēja un pulēja.

Paraugu cietību (HV_1 , slodze 9,8 N un HV_5 , slodze 49 N) un stigrības koeficientu (K_{1c} , slodze 98 N) noteica ar Vikersa metodi, lieces izturību – ar trīspunktu paņēmienu istabas temperatūrā un 1000 °C. Paraugu virsma pēc griešanas netika speciāli apstrādāta.

3. EKSPERIMENTĀLĀ DAĻA

3.1. „Si₃N₄-Me₂O₃” un „Si₃N₄-Me₂O₃ – modifikatori” keramikas ieguve

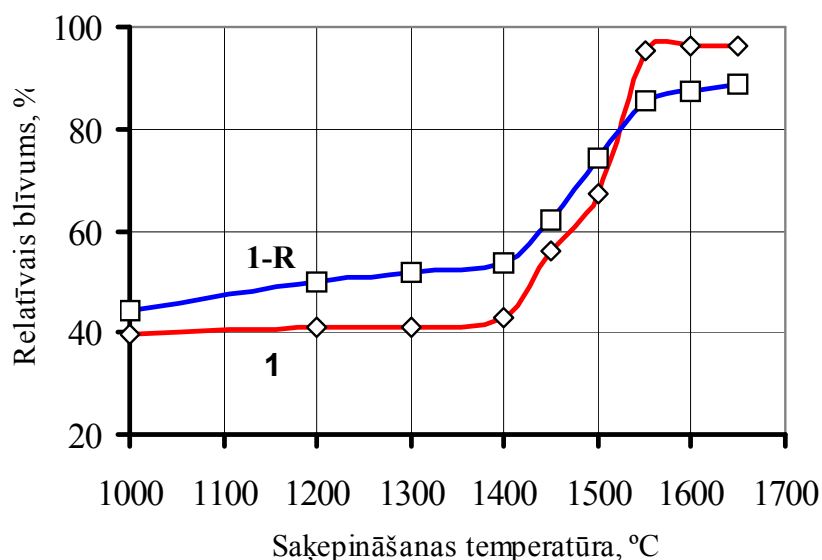
Literatūras datu analīze un iepriekšējie eksperimenti liecina, ka optimālas Si₃N₄ saķepināšanas piedevas ir Y₂O₃ un Al₂O₃ attiecībā 2 : 1 (masas %), jo tie nodrošina šķidrās fāzes klātbūtni un augsttemperatūras itrija alumīnāta fāžu veidošanos. Tomēr keramikas īpašības ir būtiski atkarīgas no saķepināšanas paņēmiena un izejvielu sastāva, dispersitātes un viendabīguma, ko nosaka izmantotā izejvielu kompozīta sagatavošanas metode.

Pētījumu pirmajā etapā noskaidrotas gāzes fāzes termiskā plazmā sintezētā Si₃N₄ – 6%Y₂O₃ – 3%Al₂O₃ nanokompozīta saķepināšanas likumsakarības, salīdzinot ar rūpniecisko pulveru saķepšanu. Nākošajā etapā, balstoties uz iegūtajiem rezultātiem, noteiktas Si₃N₄ – 6%Y₂O₃ – 3%Al₂O₃ saķepināšanas īpatnības TiN, ZrO₂, SiC modificējošo piedevu klātbūtnē un to nozīme keramikas mikrostrukturā veidošanā un mehānisko parametru vērtībās.

3.1.1. Si₃N₄ nanopulverus saturošu materiālu bezspiediena saķepināšanas likumsakarības

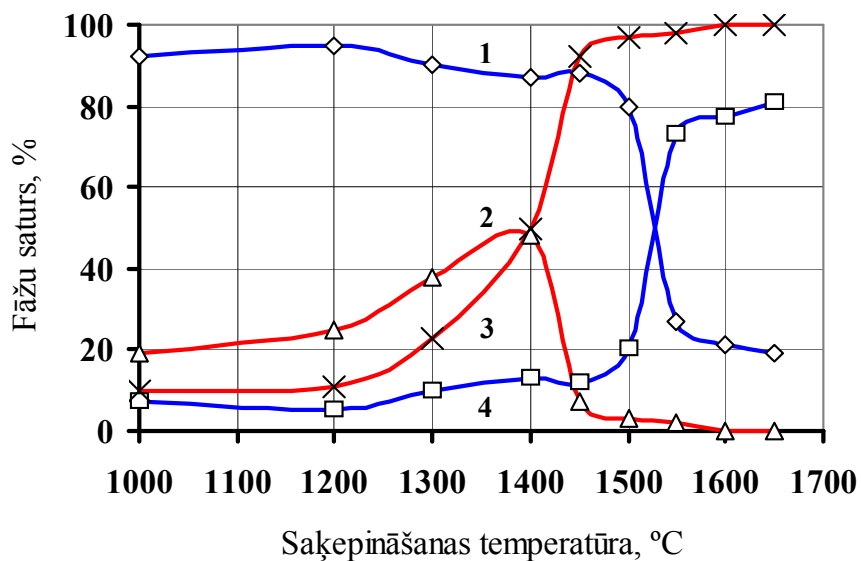
Ilgstošu pētījumu rezultātā ir secināts, ka viens no optimālākiem nanokompozīcijas „Si₃N₄ – saķepināšanas piedevas” sastāviem ir Si₃N₄ – 6%Y₂O₃ – 3%Al₂O₃.

Nano- Si₃N₄ – 6%Y₂O₃ – 3%Al₂O₃ paraugu relatīvā blīvuma izmaiņas bezspiediena saķepināšanas procesā ir attēlotas **3.1.1.** att. Paraugu relatīvais blīvums nemainās līdz pat 1400 °C: parauga no nanopulvera (paraugs „1”) sākuma blīvums bija tikai 39,8%, bet no rūpnieciskiem pulveriem (paraugs „1-R”) – 49,7%. Pieaugot saķepināšanas temperatūrai, paraugu blīvums pieaug ļoti strauji un paraugam no nanopulvera maksimālo blīvumu sasniedz jau 1550 °C temperatūrā (blīvums pieaug no 65% 1500 °C temperatūrā līdz 95% 1550 °C). Blīva materiāla ieguvei no rūpnieciskiem pulveriem pat 1650 °C temperatūra nav pietiekama (blīvums nepārsniedz 88%). Saķepinātu paraugu blīvumu atšķirības ir saistītas ar dažādu izmantoto pulveru daļiņu izmēru un tātad aktivitāti, kā arī atšķirīgu kompozītu sagatavošanas veidu. Kā jau minēts **2.2.** un **2.5.** tabulās, Si₃N₄ – 6%Y₂O₃ – 3%Al₂O₃ nanopulvera īpatnējā virsma ir 70 m²/g, bet izmantotā rūpnieciskā Si₃N₄ pulvera īpatnējā virsma - 10 m²/g.



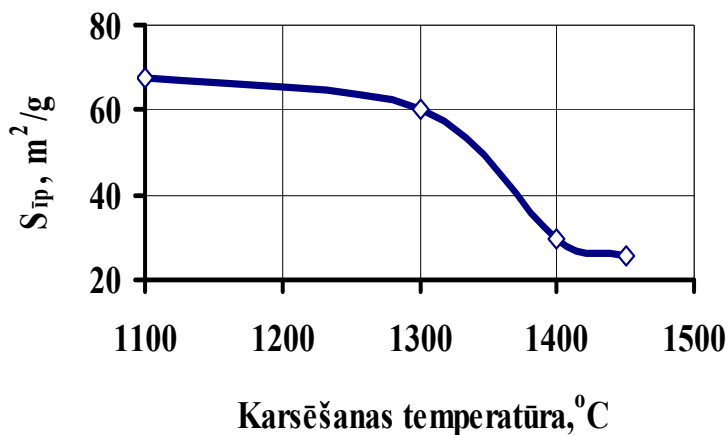
3.1.1. att. $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-6\%Y}_2\text{O}_3\text{-3\%Al}_2\text{O}_3$ paraugu relatīvā blīvuma atkarība no saķepināšanas temperatūras

Vienlaikus ar materiāla kompaktēšanos notiek arī kristalizācijas (nanopulveru gadījumā) un fāžu pārejas procesi. Silīcija nitrīda keramikā no rūpnieciskiem pulveriem izteiktu $\alpha/\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ fāžu pāreju novēro 1500-1550 °C temperatūrās (3.1.2. att.). Nanopulveriem temperatūrās līdz 1400 °C notiek amorfā silīcija nitrīda kristalizācija ($\alpha\text{-}$ un $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ veidošanās). $\alpha/\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ fāžu pāreju nanopulveru gadījumā novēro 1400-1450 °C temperatūrā.



3.1.2. att. $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-6\%Y}_2\text{O}_3\text{-3\%Al}_2\text{O}_3$ pulvera kompozīcijas fāžu sastāva izmaiņas saķepšanas gaitā paraugiem „1” (2,3) un „1-R” (1,4): 1, 2 – $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$, 3, 4 – $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$

Termiskās apstrādes laikā vienlaikus ar nanopulvera kristalizāciju notiek arī tā īpatnējās virsmas samazināšanās (3.1.3. att.), kas visstraujāk notiek 1300-1400 °C temperatūrā.

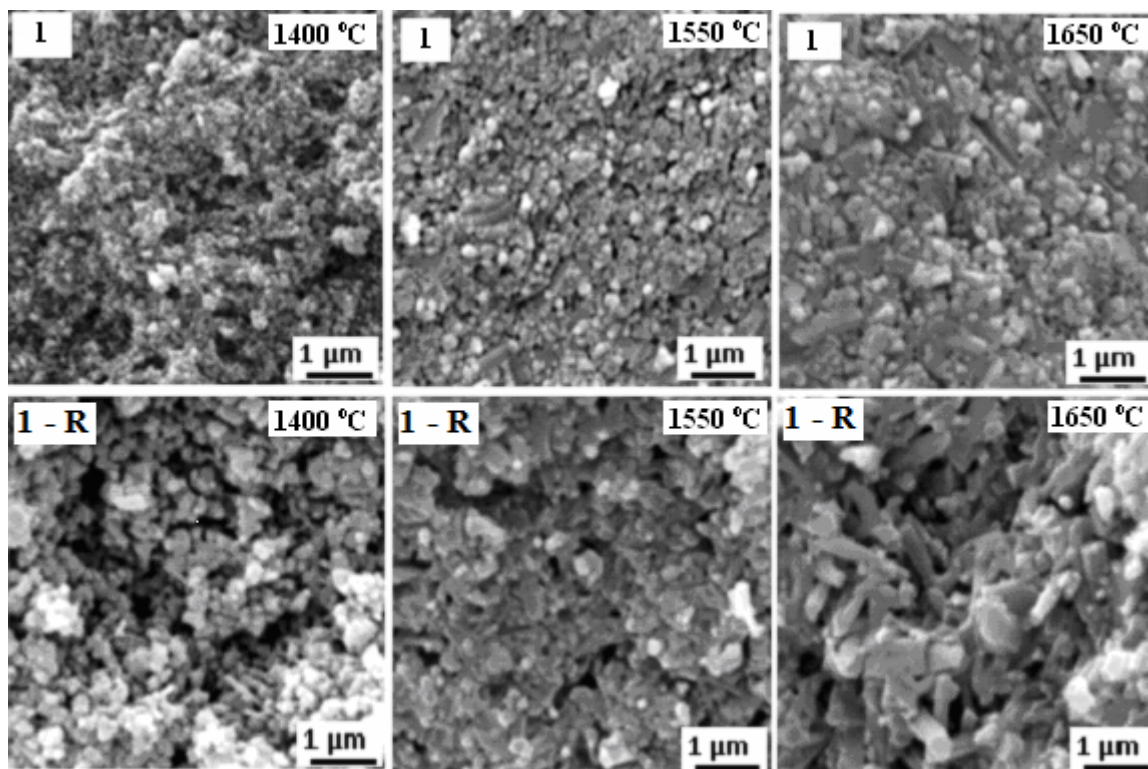


3.1.3. att. Si₃N₄-6%Y₂O₃-3%Al₂O₃ (paraugs „1”) īpatnējās virsmas atkarība no karsēšanas temperatūras

No nanopulveriem iegūto paraugu mikrostruktūras izmaiņas saķepšanas gaitā parādītas 3.1.4. att. Saķepināto nanopulveru graudu izmērs temperatūrās līdz 1550 °C pakāpeniski sasniedz apmēram 100-200 nm. Paraugos, kas saķepināti virs 1550 °C, novēro atsevišķus adatveida kristālus. 1650 °C temperatūrā novēro tālāku graudu augšanu un pieaugošu adatveida kristālu koncentrāciju (diametrs ap 200 nm, garums līdz 1-1,5 μm).

Paraugiem no rūpnieciskiem pulveriem nenovēro būtisku graudu augšanu, tomēr, sākot no 1650 °C, notiek adatveida kristālu veidošanās. Šo paraugu mikrostruktūra ir daudz rupjgraudaināka nekā nanopulveru gadījumā.

No nanopulveriem saķepināto paraugu rentgenogrāfiskā fāžu analīze temperatūrās līdz 1400 °C uzrāda, ka paraugi satur gan rentgenamorfu Si₃N₄, gan kristālisku Si₃N₄ ar kristālisko fāžu attiecību 75% α- un 25% β- Si₃N₄ (3.1.1. tabula, 3.1.5. att.). Temperatūrās ap 1400 °C notiek brīvā silīcija nitrēšanās un intensīva nitrīda kristalizācija – izzūd amorfais Si₃N₄ un pieaug β-Si₃N₄ saturs. Temperatūrās virs 1500 °C novērojama vienīgi β-Si₃N₄ klātbūtne. 1600 °C augstā temperatūrā uz fāžu robežvirsmām sāk veidoties arī citas kristāliskās fāzes - Al₅Y₃O₁₂ un Y₂₀N₄Si₁₂O₄₈, bet 1650 °C keramika sastāv tikai no β- Si₃N₄ un Al₅Y₃O₁₂. Abu fāžu Si₃N₄ kristālītu lielums svārstās 25-50 nm robežās.

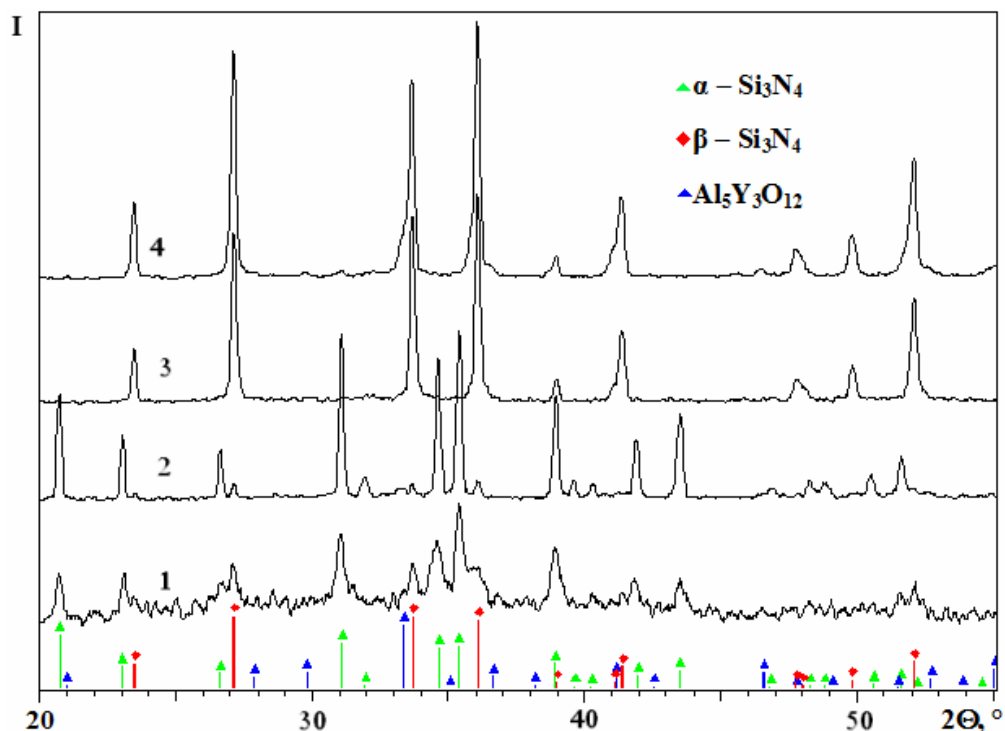


3.1.4. att. Dažādās temperatūrās saķepināta $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-6\%Y}_2\text{O}_3\text{-3\%Al}_2\text{O}_3$ materiāla mikrostruktūra

3.1.1. tabula

Dažādās temperatūrās no nanopulveriem (paraugi „1”) saķepināto paraugu fāžu sastāvs un kristalītu izmērs

Saķepināšanas temperatūra, °C	Pamatfāzes (Si_3N_4), %	Citas fāzes	Kristalīti, nm	
			$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$
1200	rentgenamorfs + (75% α - + 25% β -)	-	30	25
1300	(75% α - + 25% β -) + rentgenamorfs	-	35	30
1400	45% α - + 55% β -	-	35	35
1450	5% α - + 95% β -	-	40	45
1500	100% β -	-	-	50
1550	100% β -	-	-	45
1600	100% β -	$\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ $\text{Y}_{20}\text{N}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$	-	45
1650	100% β -	$\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$	-	45



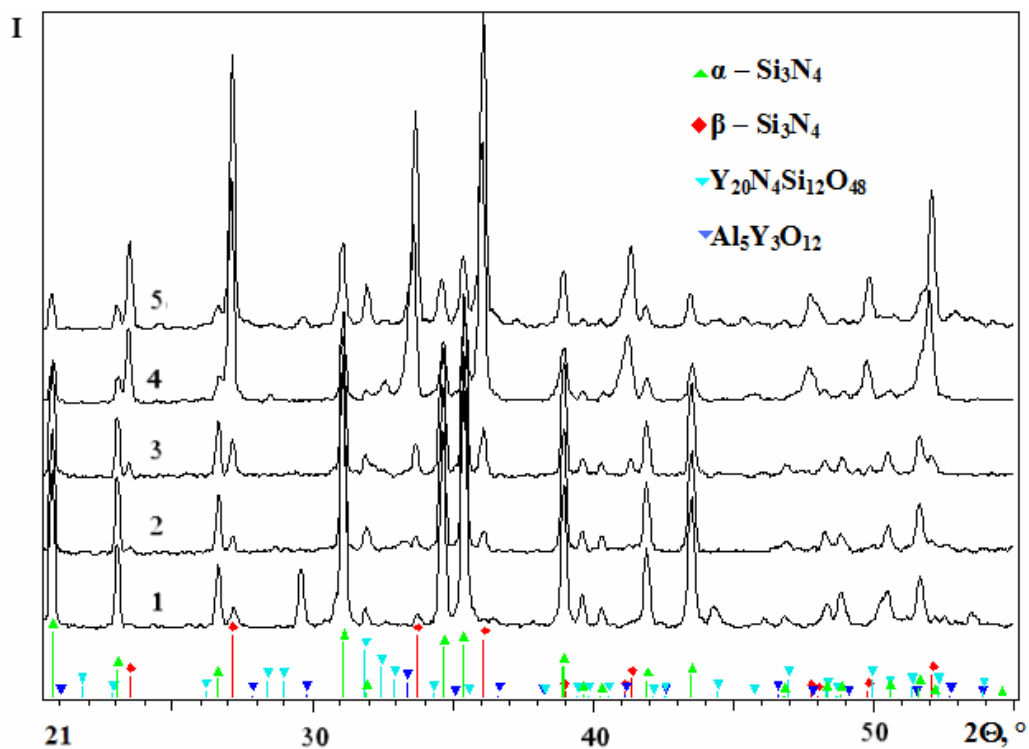
3.1.5. att. 1300 (1), 1450 (2), 1500 (3) un 1650 (4) °C temperatūrā saķepināto paraugu „1” rentgenogrāfiskās fāžu analīzes rezultāti

Rūpnieciskiem pulveriem līdz pat 1500 °C saglabājas sākotnējais nitrīda fāžu sastāvs - 95% α - un 5% β - Si_3N_4 (3.1.2. tabula, 3.1.6. att.). Pilnīga pāreja par β - Si_3N_4 nenotiek pat 1650 °C. Atšķirībā no nanopulveru keramikas šeit augstās temperatūrās materiāli bez α -, β - Si_3N_4 un $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$ satur arī $\text{Y}_{20}\text{N}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$ fāzi, kuras klātbūtne var ietekmēt izstrādājuma mehāniskās īpašības.

3.1.2. tabula

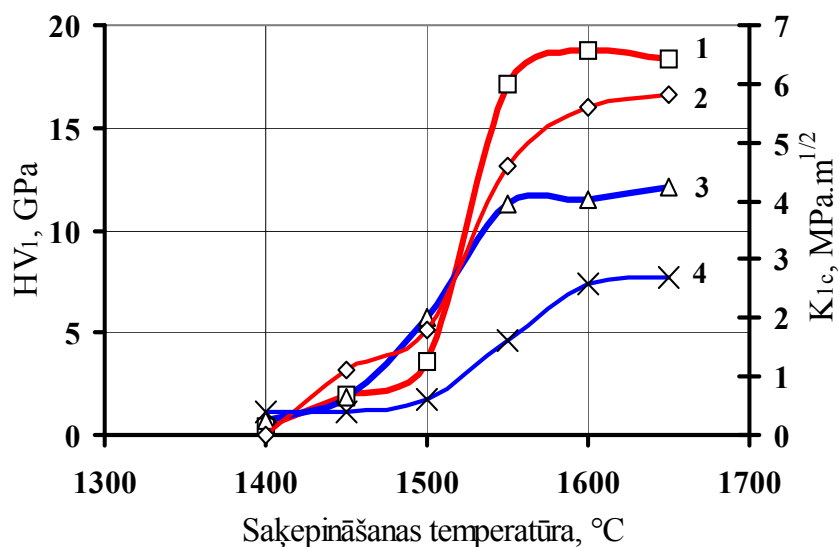
Dažādās temperatūrās no rūpnieciskiem pulveriem (paraugi „1-R”) saķepināto paraugu fāžu sastāvs un kristalītu izmērs

Saķepināšanas temperatūra, °C	Pamatfāzes (Si_3N_4), %	Citas fāzes	Kristalīti, nm	
			α - Si_3N_4	β - Si_3N_4
1200	95% α - + 5% β -	-	50	-
1300	95% α - + 5% β -	$\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$	60	-
1400	95% α - + 5% β -	$\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$	60	50
1500	80% α - + 20% β -	-	50	50
1550	30% α - + 70% β -	$\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$; $\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$	55	40
1600	25% α - + 75% β -	$\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$	50	40
1650	20% α - + 80% β -	$\text{Al}_5\text{Y}_3\text{O}_{12}$; $\text{Y}_{20}\text{N}_4\text{Si}_{12}\text{O}_{48}$	50	50



3.1.6. att. 1300 (1), 1450 (2), 1500 (3), 1550 (4) un 1650 (5) °C temperatūrā saķepināto rūpniecisko pulveru paraugu „1-R” rentgenogrāfiskās fāžu analīzes rezultāti

Blīvuma, mikrostrukturās un arī fāžu pāreju izmaiņas saķepināšanas gaitā ietekmē arī materiāla mehānisko īpašību (cietība HV_1 un stigrības koeficients K_{Ic} izmaiņas (3.1.7. att.).



3.1.7. att. Materiālu īpašību (cietība HV_1 (1,3) un stigrības koeficients K_{Ic} (2,4)) izmaiņas atkarībā no saķepšanas temperatūras $Si_3N_4-6\%Y_2O_3-3\%Al_2O_3$ materiāliem „1” (1,2) un „1-R” (3,4)

Cietība pieaug proporcionāli materiāla blīvumam. Stigrības koeficientu tāpat kā lieces izturību ietekmē arī materiāla mikrostruktūra - adatveida kristālu klātbūtne sevišķi palielina materiālu lieces izturību. Šie rezultāti labi saskan ar tādu materiālu īpašībām, kas iegūti ar karstās presēšanas paņēmieni 1600 un 1850 °C temperatūrā (skat. 3.1.5. tabulu, paraugs „1”): HV_1 ir attiecīgi 17,2 un 16,8 GPa, bet stigrības koeficients (4,7 un 5,7 MPa.m^{1/2}) un lieces izturība (560 un 1150 MPa). Salīdzinājumā ar rūpniecisko pulveru keramiku, nanokompozītu saķepināšana 1400 – 1650 °C augstās temperatūrās nodrošina stigrības koeficienta pieaugumu vairāk kā divas reizes un cietības pieaugumu par 50%, ko nosaka atšķirīgs blīvums, mikrostruktūra un fāžu sastāvs.

3.1.2. Silīcija nitrīdu saturošu nanopulveru saķepināšana saules krāsnī

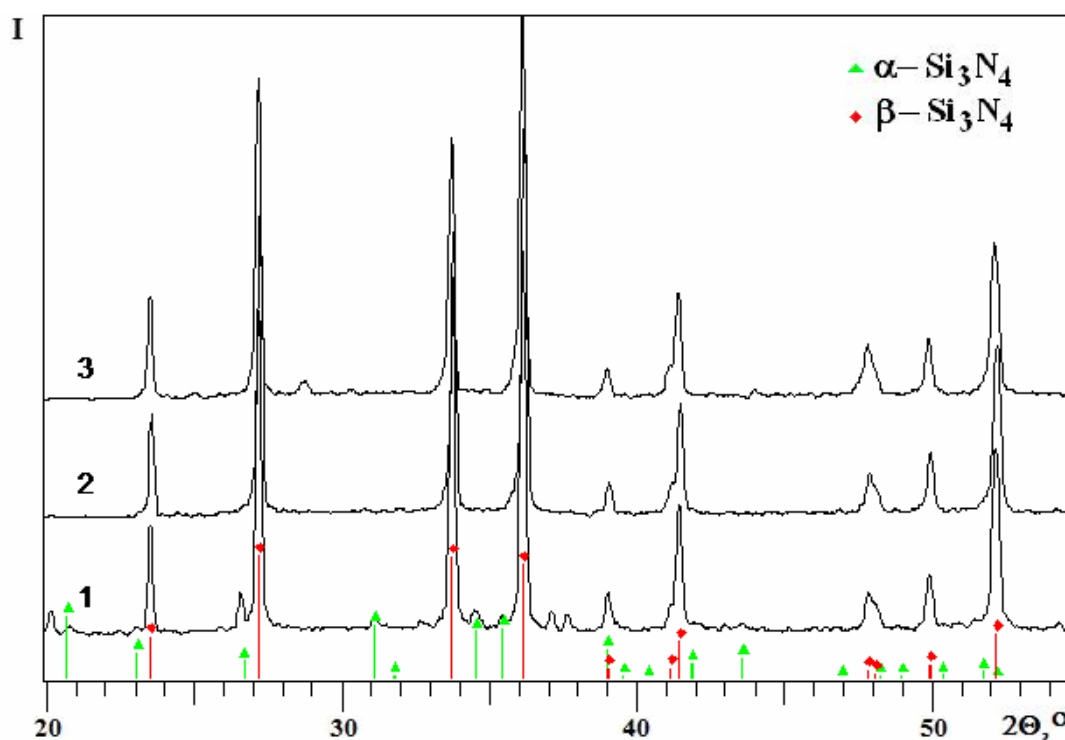
Saķepināšanas pētījumi saules enerģijas krāsnī ir veikti ar to pašu Si₃N₄ – 6 %Y₂O₃ – 3%Al₂O₃ nanokompozīciju, kas izmantota iepriekš. Viens no pētījuma mērķiem bija noskaidrot, kā materiāla saķepšanu un mikrostruktūru ietekmē temperatūras celšanas ātrums, kas saules enerģijas krāsnī ir iespējams daudz lielāks nekā parastā krāsnī. Iegūtie rezultāti attēloti 3.1.3 – 3.1.4 tabulās.

Kā eksperimentāli pierādīts, saķepināšanas temperatūra 1600 °C nav pietiekama Si₃N₄–6%Y₂O₃–3%Al₂O₃ nanokompozīta (paraugs „1”) saķepināšanai – pēc 10 minūšu saķepināšanas parauga blīvuma izmaiņas ir nenozīmīgas, arī pēc 60 minūtēm paraugs vēl nav pilnībā saķepis (3.1.3. tab.). Kā rāda rentgenogrāfiskā fāžu analīze (3.1.8. att.), paraugs satur 5-6% α- Si₃N₄, pārējais ir β- Si₃N₄. Sākot ar 1700 °C, visu paraugu blīvums neatkarīgi no saķepināšanas laika pārsniedz 94% no teorētiskā blīvuma. Paraugi sastāv vienīgi no β- Si₃N₄ fāzes. Augstākas silīcija nitrīda keramikas saķepšanas un α → β - Si₃N₄ fāžu pārejas temperatūras saules krāsnī, salīdzinot ar bezspiediena procesu, var saistīt ar nevienmērīgu paraugu slāņu sasīšanu zemās siltumvadāmības rezultātā straujā temperatūras celšanas režīmā. Sākot no 1700 °C, graudu forma ir galvenokārt sfēriska ar graudu izmēru 200-500 nm, bet, sākot no 1750 °C, parādās arī adatveida un lielāka izmēra β- Si₃N₄ kristāli, un to koncentrācija palielinās līdz ar izotermiskās izturēšanas laika pieaugumu (3.1.9. att.). Novērojumi rāda, ka adatveida β- Si₃N₄ kristālu veidošanos nosaka saķepināšanas temperatūra (izteikta adatveida kristālu veidošanās sākas no 1750 °C) un laiks, no kā ir atkarīgi difūzijas un rekrystalizācijas procesi.

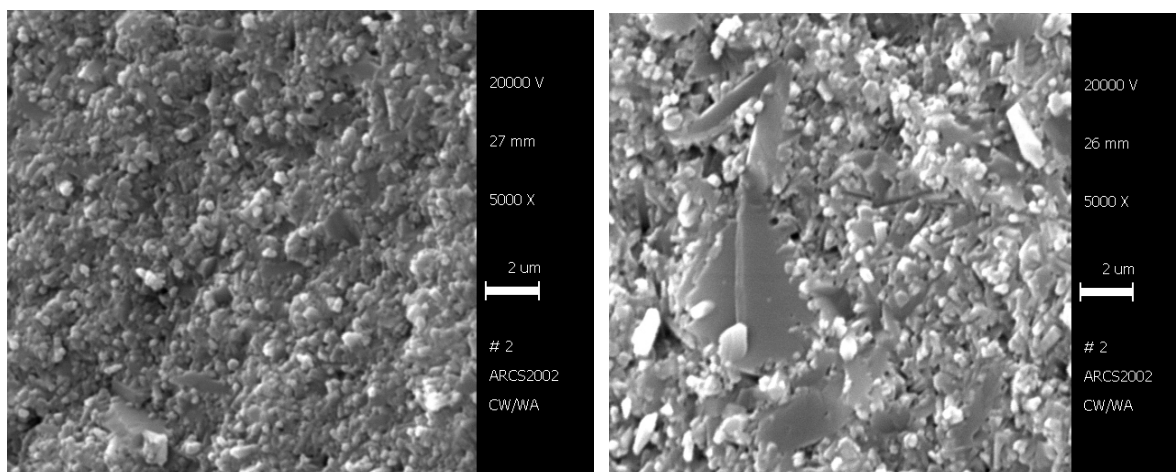
3.1.3. tabula

Paraugu „1” relatīvais blīvums (ρ) un cietība (HV_1) atkarībā no saķepināšanas parametriem (sākuma blīvums 39,8 %)

Temperatūras celšanas ātrums, °C/min / izotermiskās izturēšanas laiks, min	1600 °C		1700 °C		1750 °C	
	ρ , %	HV_1 , GPa	ρ , %	HV_1 , GPa	ρ , %	HV_1 , GPa
180 / 10	45,4	3,0±0,3	94,0	12,7±0,3	96,1	17,8±0,6
180 / 30	-	-	-	-	95,5	18,7±0,8
180 / 60	85,1	8,0±0,4	94,9	17,4±0,5	96,1	17,8±0,5
30 / 60	-	-	-	-	95,7	17,6±0,4



3.1.8. att. 1600 (1), 1700 (2) un 1750 (3) °C temperatūrā saķepināto paraugu „1” rentģenogrāfiskās fāžu analīzes rezultāti



3.1.9. att. 1700 °C (1) un 1750 °C (2) temperatūrā no nanopulveriem saķepinātu paraugu (paraugs „1”) mikrostruktūra (saķepināšanas režīms 180 °C/min / 60 min)

Paraugu mehāniskās īpašības šajos eksperimentos galvenokārt ir atkarīgas no to blīvuma, kā arī no β - Si_3N_4 fāzes satura materiālā. Augstākais paraugu relatīvais blīvums (95,5 - 96,1 %) ir iegūts 1750 °C temperatūrā saķepinātiem paraugiem. Izmantotajos režīmos blīvums praktiski nav atkarīgs ne no temperatūras celšanas ātruma, ne saķepināšanas ilguma. Augstākās cietības vērtības ir sasniegtas jau 1700 °C temperatūrā, izturot 60 minūtes. Saķepšanas temperatūras paaugstināšana līdz 1750 °C noved tikai pie nenožīmīga cietības pieauguma un tā nav atkarīga no temperatūras celšanas ātruma un saķepināšanas ilguma. Ievērojama rekristalizācija un adatveida β - Si_3N_4 kristālu veidošanās sākas no 1750 °C temperatūras (**3.1.9. att.**) un tas nodrošina ievērojamu lieces izturības pieaugumu [140].

Rūpniecisko pulveru paraugu (paraugs „1-R”) saķepšana sākas zemākās temperatūrās nekā nanopulverim, bet blīvu materiālu nav iespējams iegūt pat 1750 °C, izotermiski izturot 60 minūtes (**3.1.4. tabula**). Tādēļ materiāla cietība nav augsta. Materiāla struktūra ir poraina, ar relatīvi lielu graudu izmēru. Fāžu pāreja no α - uz β - Si_3N_4 norit augstās temperatūrās un pakāpeniski: α - Si_3N_4 saturs 1600, 1700 un 1750 °C temperatūrā ir attiecīgi 70, 64 un 7-8 % (**3.1.10. att.**).

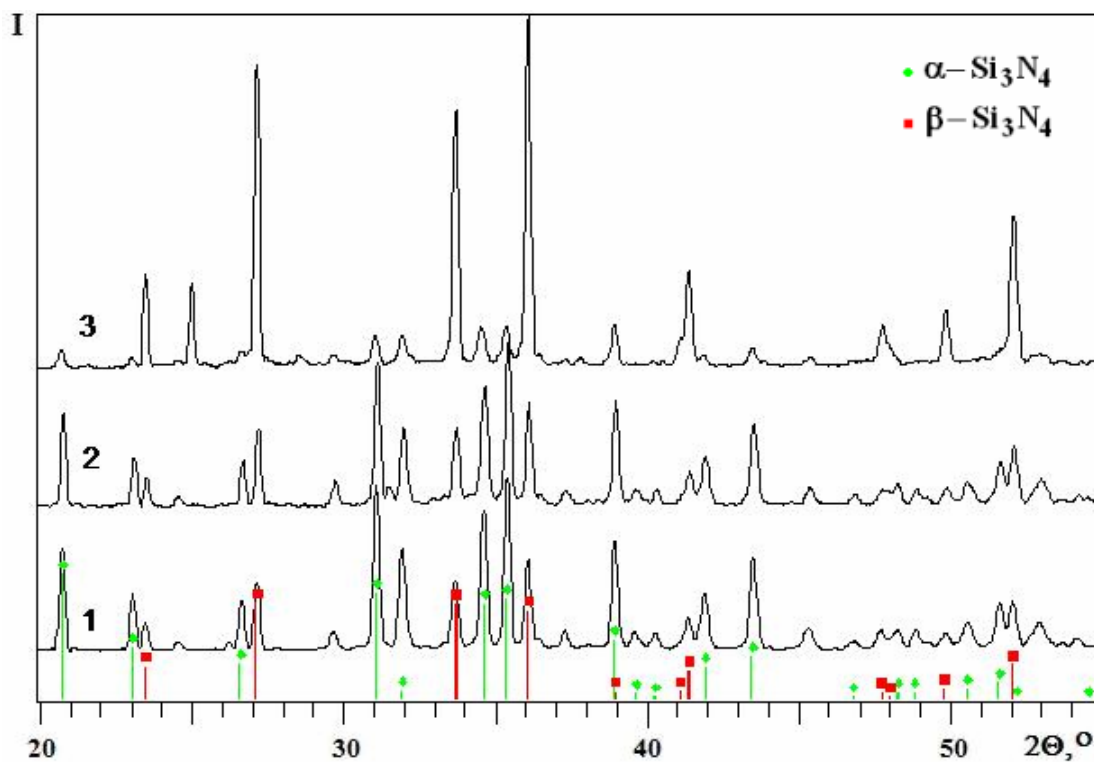
Kopumā nanokompozītu saķepināšanā saules krāsnī 1750 °C augstā temperatūrā 10 – 60 min laikā iegūtās keramikas blīvums un mehāniskās īpašības ir analogas tām, kas iegūtas nanokompozītu bezspiediena saķepināšanā 1600 – 1650 °C. Jāatzīmē, ka saules krāsnī saķepinātā keramika nesatur itrija alumināta fāzi, jo īsais karsēšanas laiks ierobežo tās veidošanos. Tas var liecināt par stiklveida blakus fāžu eksistenci, kas var pazemināt

keramikas mehāniskās īpašības augstās temperatūrās. Iegūtie rezultāti rāda, ka saķepināšana saules krāsnī var būt perspektīva neliela izmēra, augstas tīrības materiālu ieguvei.

3.1.4. tabula

Paraugu „1-R” relatīvais blīvums (ρ) un cietība (HV_1) atkarībā no saķepināšanas parametriem (sākuma blīvums 49,7 %)

Temperatūras celšanas ātrums, °C/min / izotermiskās izturēšanas laiks, min	1600 °C		1700 °C		1750 °C	
	ρ , %	HV_1 , GPa	ρ , %	HV_1 , GPa	ρ , %	HV_1 , GPa
180 / 10	77,4	5,6±0,3	84,9	8,2±0,1	85,2	8,7±0,2
180 / 30	-	-	-	-	86,9	15,4±0,2
180 / 60	82,1	7,9±0,4	85,8	12,3±0,5	86,8	14,3±0,6
30 / 60	-	-	-	-	86,5	13,3±0,3



3.1.10. att. Rūpniecisko pulveru (parauga „1-R”) 1600 (1), 1700 (2) un 1750 (3) °C temperatūrā saķepināto paraugu rentgenogrāfiskās fāžu analīzes rezultāti

3.1.3. Si₃N₄ nanopulverus saturošu materiālu karstās presēšanas pētījumi

Kā zināms no publikācijām un kā rāda arī mūsu pētījumi, rūpniecisko Si₃N₄ pulveru saķepināšanai 1650-1700 °C temperatūra ir nepietiekama pilnīgi blīvas keramikas ieguvei. Diemžēl temperatūrās virs 1700 °C sākas intensīva Si₃N₄ sadalīšanās, tādēļ parastās saķepināšanas paņēmiens nenodrošina augstas materiāla īpašības. Tādēļ praksē bieži lieto citus kompaktēšanas paņēmienus: saķepināšanu paaugstinātā slāpekļa spiedienā (5-10 atm) vai karsto presēšanu, kas ļauj paaugstināt saķepināšanas temperatūru līdz 1800-1900 °C.

Tādēļ rūpniecisko un nano- Si₃N₄ saķepšanas īpašību pētījumi ir turpināti, izmantojot karstās presēšanas paņēmieni, kas, salīdzinot ar bezspiediena saķepināšanu (vismaz rūpniecisko pulveru gadījumā), parasti ļauj iegūt materiālu ar augstākām īpašībām. Pētījumos ir izmantotas tā paša sastāva Si₃N₄-6Y₂O₃-3Al₂O₃ kompozīcijas, kas iepriekš. Pētījumi veikti divos karstās presēšanas režīmos: 1600 °C un 1850 °C temperatūrā ar izotermiskās izturēšanas laiku 2 stundas. Presēšanas spiediens – 30 MPa. Materiālu īpašības apkopotas 3.1.5. tabulā.

3.1.5. tabula

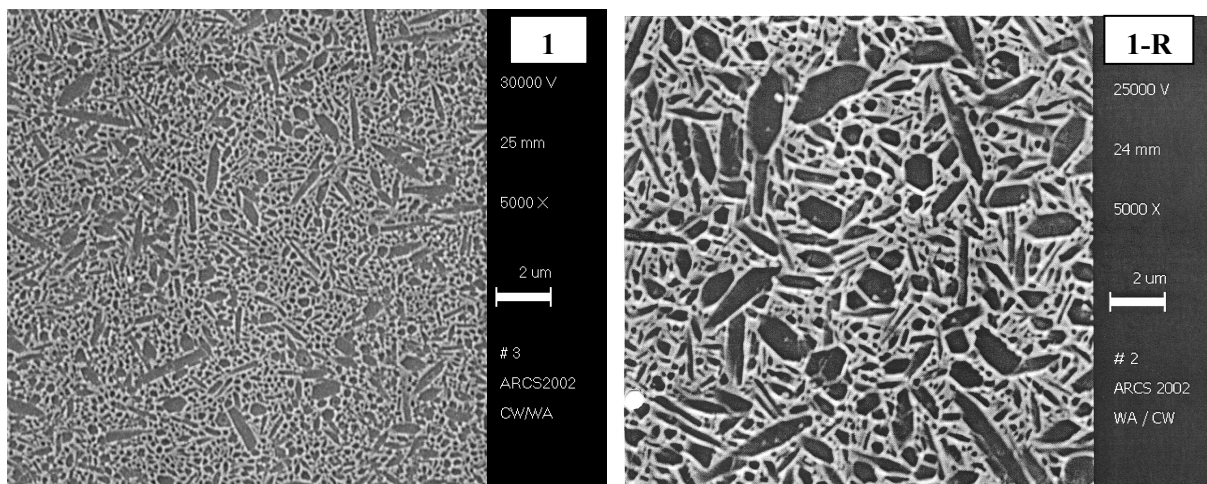
Ar karstās presēšanas paņēmieni iegūtu Si₃N₄-6Y₂O₃-3Al₂O₃ kompozīciju
mehāniskās īpašības

Paraugs	Saķep. t-ra, °C	Blīvums, g/cm ³	P _{val.} , %	Lieces izturība, MPa	E, GPa	K _{1c} , MPa·m ^{1/2}	HV ₁ , GPa
1	1600	3,18	0,3	560±80	-	4,7±0,3	17,2±0,5
1-R		2,80	11,5	-	-	-	11,8±4,5
1	1850	3,27	0	1150±160	346±15	5,7±0,4	16,8±0,5
1-R		3,25	0	940±48	262±17	-	16,4±0,6

1600 °C temperatūrā no nanopulvera iegūtā parauga blīvums ir tuvu teorētiskajam. Materiālam ir augsta cietība, bet ne sevišķi augsta lieces izturība, jo mikrostruktūra nesatur adatveida kristālus. To veidošanās parasti notiek temperatūrās ap 1700 °C. No rūpnieciskiem pulveriem iegūtam paraugam šī temperatūra ir par zemu, lai iegūtu blīvu materiālu ar labām īpašībām.

1850 °C temperatūrā no nanopulvera un rūpnieciskā pulvera iegūto materiālu mikrostruktūra ievērojami atšķiras (3.1.11. att.) – abos gadījumos ir novērojama izteikta

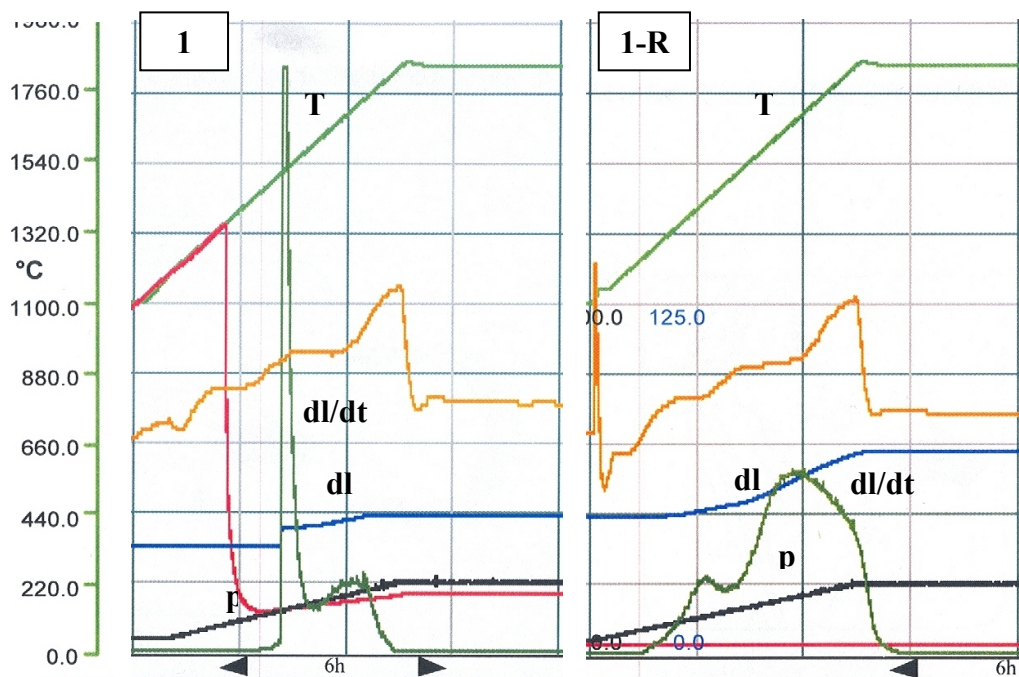
augsta izstiepto (adatveida) graudu koncentrācija, bet nanopulveru gadījumā šo graudu izmērs ir ievērojami mazāks (100 - 200 nm, atsevišķi graudi līdz 400 nm diametrā), bet graudu pagarinājuma pakāpe ir lielāka (l/d līdz 10) nekā no rūpnieciskiem pulveriem iegūtam paraugam. Tas nosaka arī augstākas materiāla mehāniskās īpašības, jo īpaši lieces izturību (3.1.5. tabula).



3.1.11. att. 1850 °C temperatūrā ar karsto presēšanu no nanopulvera („1”) un rūpnieciskiem pulveriem („1-R”) iegūtās keramikas mikrostruktūra

Kā rāda rūpnieciskā un nano- Si_3N_4 salīdzinošie pētījumi, abu pulveru saķepšanas mehānismi un sablīvēšanās kinētika ievērojami atšķiras: atšķirībā no tradicionāliem pulveriem (3.1.12. att., dl/dt, paraugs 2), nanopulveru kompaktēšanās notiek divās stadijās (3.1.12. att., dl/dt, paraugs 1) – vispirms zemākās temperatūrās (1500-1540 °C) notiek parauga sablīvēšanās uz graudu izslīdēšanas rēķina, kas ir ļoti raksturīgi nanopulveriem, un tikai pēc tam notiek galīgā materiāla saķepšana ar rekristalizāciju un graudu augšanu.

Blīvu Si_3N_4 -6% Y_2O_3 -3% Al_2O_3 kompozīciju no nanopulveriem var iegūt jau 1600 °C temperatūrā (gan izmantojot bezspiediena saķepināšanas paņēmienu, gan karsto presēšanu), bet šajās temperatūrās vēl ir neizteikta rekristalizācija un β - Si_3N_4 adatveida kristālu veidošanās. Tādēļ līdz 1600 °C temperatūrai iegūto materiālu lieces izturība un arī stigrības koeficients vēl nesasniedz savas maksimālās vērtības. Taču to nevar teikt par cietību, kas šajās temperatūrās no nanopulveriem iegūtiem paraugiem ir visaugstākā (3.1.5. tab.). Augstākās temperatūrās, notiekot graudu rekristalizācijai, materiāla cietība nedaudz samazinās (skat. 3.1.7. att.).



3.1.12. att. Keramikas no nanopulvera („1”) un rūpnieciskiem pulveriem („1-R”) saķepšanas (sarukuma izmaiņu) liknes karstās presēšanas procesā

3.1.4. Si_3N_4 saturošas keramikas ar otrās fāzes piedevu ieguve ar karstās presēšanas paņēmieni

Lai pārliecinātos par otrās fāzes ietekmi uz silīcija nitrīda keramikas īpašībām, veikti pētījumi par Si_3N_4 saturošas keramikas ieguvi ar karstās presēšanas paņēmieni. Par atskaites sistēmu ir izmantota Si_3N_4 -6% Y_2O_3 -3% Al_2O_3 nanokompozīcija (paraugs ar apzīmējumu „1”). Otrās fāzes ietekmes uz materiāla mikrostruktūru un īpašībām noskaidrošanai ir izmantotas 10 mas.% ZrO_2 , SiC (respektīvi, kompozīcija 90 mas.% SiC – 10 mas.% Si_3N_4) un TiN nanopulveru piedevas. Papildus izmantota arī plazmā sintezēta Si_3N_4 – 10 mas.% TiN nanopulveru kompozīcija, kas mehāniski sajaukta ar 6 mas.% Y_2O_3 un 3 mas.% Al_2O_3 nanopulveriem (paraugs „SN-TN”). Karstā presēšana ir veikta divās temperatūrās - 1800 un 1850 °C. Šo paraugu īpašības apkopotas 3.1.6. un 3.1.7. tabulā.

Lielākais blīvums ir konstatēts Si_3N_4 -6% Y_2O_3 -3% Al_2O_3 (paraugs „1”) un Si_3N_4 -6% Y_2O_3 -3% Al_2O_3 + SiC (paraugs „1” + 10 % SiC) paraugiem. Silīcija nitrīdā mehāniski iemaisītās TiN un ZrO_2 piedevas pazemina iegūto paraugu blīvumu. Arī no Si_3N_4 -TiN kompozītu pulvera ar oksīdu piedevām karsti presētam paraugam blīvums nav augsts (91,7%

1850 °C temperatūrā). Tam par iemeslu varētu būt nepietiekami viendabīgā komponentu sajaukšanās nano līmenī mehāniskās sajaukšanas procesā.

3.1.6. tabula

1800 °C temperatūrā karsti presēto materiālu mehāniskās īpašības

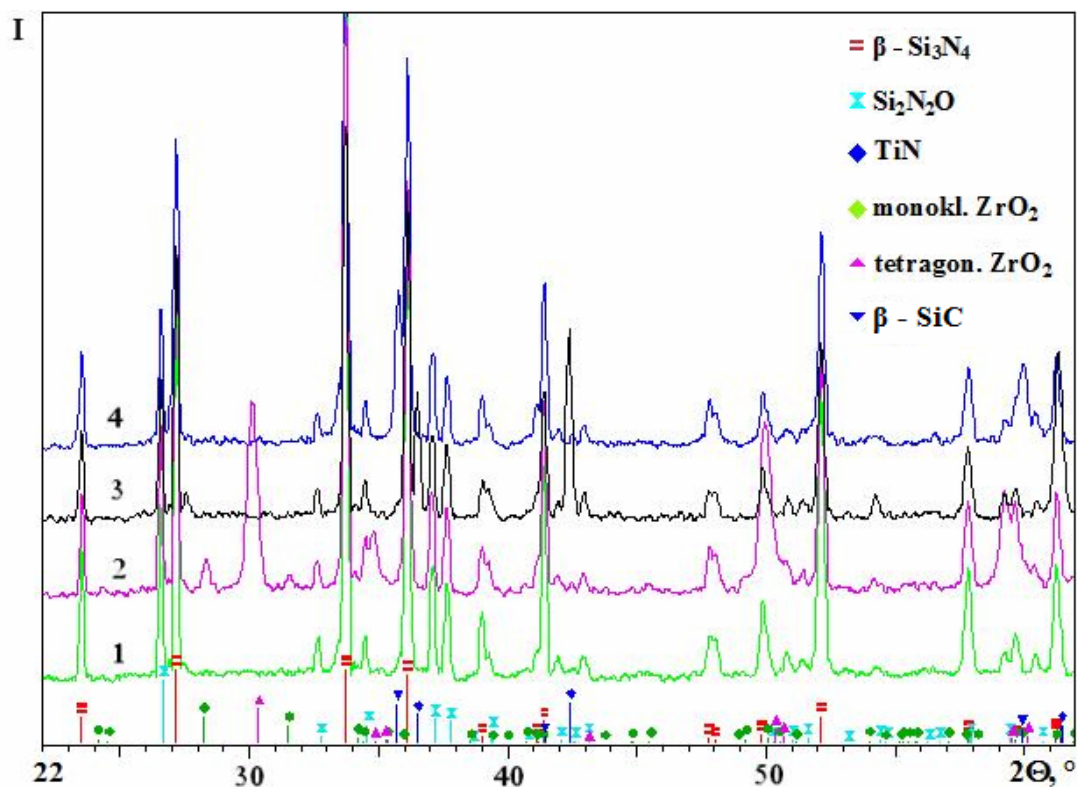
Paraugs	ρ , %	$P_{val.}$, %	Mehāniskās īpašības			
			σ_{20} , MPa	σ_{1000} , MPa	HV ₁ , GPa	K_{1c} , MPa.m ^{1/2}
„1”	96,1	0,2	610	554	17,0	4,8
„1” + 10 % ZrO ₂	92,5	0,1	640	629	17,3	5,0
„1” + 10 % SiC	96,7	0,1	692	-	18,8	5,0
„1” + 10 % TiN	93,5	0,1	655	437	17,9	5,1
„SN-TN”	88,6	1,3	785	753	18,3	5,6

3.1.7. tabula

1850 °C temperatūrā karsti presēto materiālu mehāniskās īpašības

Paraugs	ρ , %	$P_{val.}$, %	Mehāniskās īpašības			
			σ_{20} , MPa	σ_{1000} , MPa	HV ₁ , GPa	K_{1c} , MPa.m ^{1/2}
„1”	99,1	0,1	1080	1020	16,8	5,7
„1” + 10 % ZrO ₂	93,8	0	827	762	16,7	6,1
„1” + 10 % SiC	97,3	0	732	-	18,1	5,3
„1” + 10 % TiN	94,0	0	885	833	16,9	6,0
„SN-TN”	91,7	0,1	976	964	17,9	5,8

Saķepināto paraugu fāžu sastāvs ir parādīts **3.1.13.**, bet mikrostruktūra – **3.1.14.** (paraugu šlifē ķīmiski kodināti) un **3.1.15.** (paraugu šlifu plazmas kodināšana) attēlos. Fāžu analīze visos paraugos uzrāda β -Si₃N₄, Si₂N₂O un otrās fāzes (respektīvi – m-ZrO₂, t-ZrO₂, β -SiC un TiN) klātbūtni.



3.1.13. att. 1800 °C temperatūrā karsti presētu materiālu fāžu sastāvs:

1 – paraugs „1” (β - Si_3N_4); 2 – „1” + 10 % ZrO_2 ; 3 – „1” + 10 % TiN ; 4 – „1” + 10 % SiC

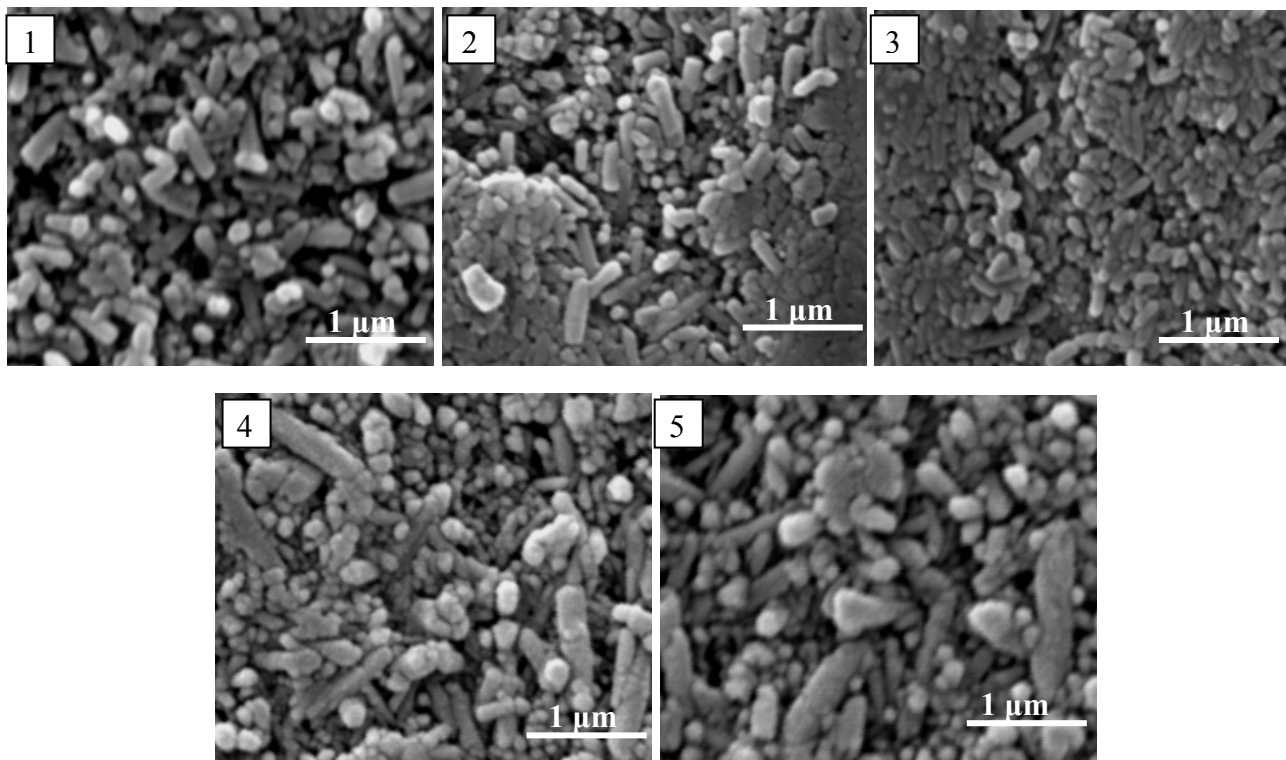
Materiālu mikrostruktūra, atkarībā no sastāva un saķepināšanas temperatūras, ir atšķirīga: 1800 °C temperatūrā saķepināto paraugu lielākā daļa sastāv no nedaudz izstieptiem adatveida graudiem, kuru vidējais diametrs ir 100-250 nm un $l/d = 2-5$.

1850 °C temperatūrā saķepināto paraugu mikrostruktūrā adatveida kristālu klātbūtne ir daudz izteiktāka - gan pēc daudzuma, gan to garuma. Keramikā no izejas Si_3N_4 kompozītpulvera (paraugs „1”) labi redzama sīkgraudaina mikrostruktūra ar maziem izstieptiem graudiem sīkgraudainā matricā. Graudu izmērs galvenokārt ir 100-250 nm robežās, un paraugā ir daudz izstieptu kristālu, kuru diametrs ir ap 150-250 nm un garums līdz 1,5-3 μm ($l/d = 10-12$).

Tāda pati sīkgraudaina mikrostruktūra ar raksturīgiem adatveida kristāliem (ar daļiņu diametru 100-300 nm un garumu 1 līdz 4 μm un $l/d = 12-16$) ir novērota arī ceramicā ar ZrO_2 piedevu. Tā ir analoga Si_3N_4 -6% Y_2O_3 -3% Al_2O_3 - TiN mikrostruktūrai, tomēr tajā ir novērojami atsevišķi, vienmērīgi izvietoti, relatīvi lieli sfēriski ZrO_2 ieslēgumi ar izmēru līdz 3-5 μm .

SiC saturošā parauga mikrostruktūra ir daudz smalkāka, salīdzinot ar tīru Si_3N_4 paraugu: viendabīgā matricā no 50-250 nm (atsevišķi graudi līdz 400 nm) graudiem ir vienmērīgi izkliedēti adatveida β - Si_3N_4 kristāli, kuru diametrs ir 100-300 nm un garums 1,0-3,5 μm ($l/d =$

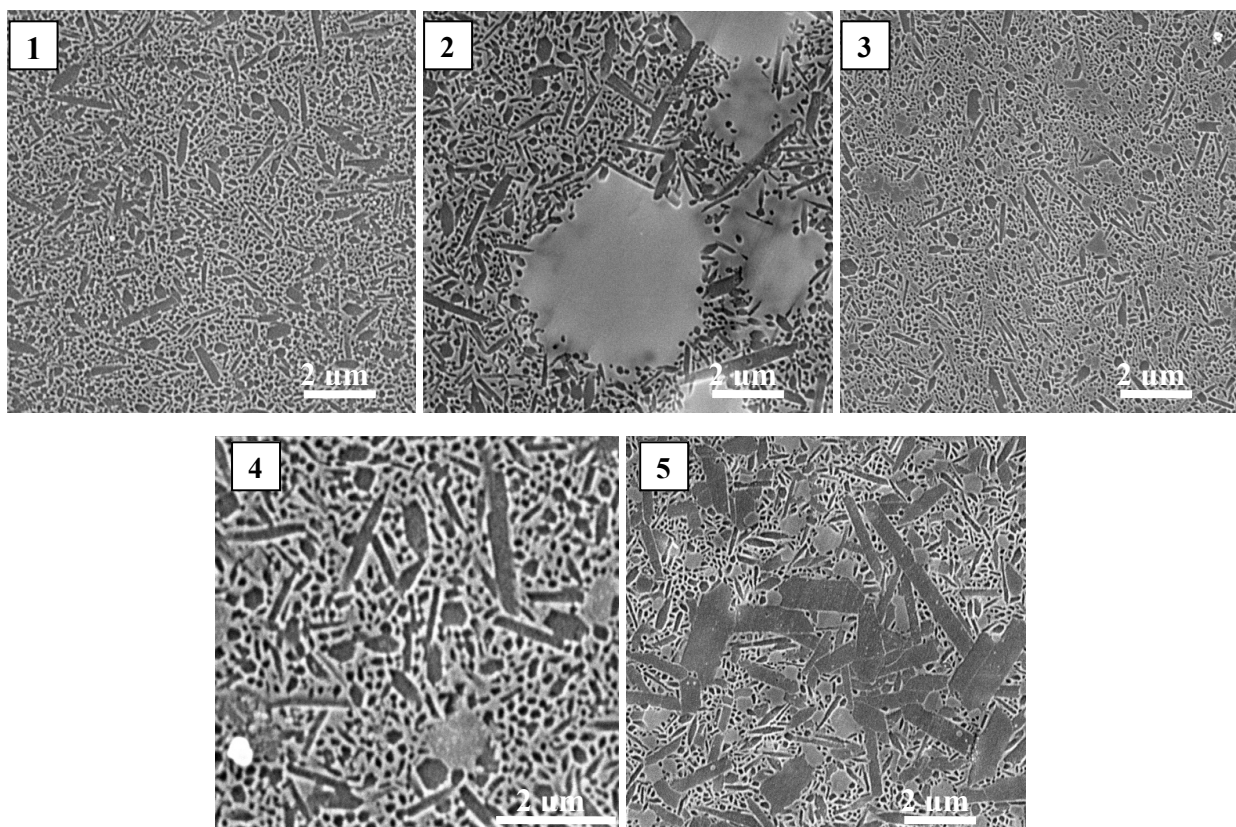
8-14), un β -SiC graudi (150-400 nm). Tas nozīmē, ka SiC bremzē Si_3N_4 graudu augšanu, un tas saskan ar [54] datiem.



3.1.14. att. 1800 °C temperatūrā karsti presēto paraugu „1” (1), „1” + 10 % ZrO_2 (2), „1” + 10 % SiC (3), „1” + 10 % TiN (4) un SN-TN (5) mikrostruktūra (ķīmiskā kodināšana)

Tikpat sīkgraudaina mikrostruktūra, kurā sīkgraudainā matricā ar graudu izmēru ap 100-200 nm, vienmērīgi izkliedēti nedaudz lielāki adatveida kristāli ar diametru 100-200 nm un garumu līdz 2 μm ($l/d = 10-15$) un vienmērīgi izkliedēti TiN graudiņi (pelēkie ieslēgumi) ar izmēru 300-500 nm (atsevišķi graudi līdz 1 μm), ir paraugā ar TiN piedevu. Šajā paraugā ir palielināts adatveida β - Si_3N_4 graudu daudzums un to garums ir nedaudz lielāks, salīdzinot ar keramiku, kas iegūta tikai no Si_3N_4 -6% Y_2O_3 -3% Al_2O_3 . Šis novērojums saskan ar norādi, ka smalkie TiN ieslēgumi darbojas kā kodoli, kas paātrina pagarināto β - Si_3N_4 graudu augšanu [139].

Savukārt materiālā no Si_3N_4 -TiN kompozīcijas (paraugs „SN-TN”) uz sīkgraudainas matricas fona ir arī daudzi lieli izstiepti kristāli ar diametru 200-600 nm un garumu 1-4 μm ($l/d = 4-15$) un 300-500 nm lieliem TiN graudiņiem.



3.1.15. att. 1850 °C temperatūrā karsti presēto paraugu „1” (1), „1” + 10 % ZrO₂ (2), „1” + 10 % SiC (3), „1” + 10 % TiN (4) un SN-TN (5) mikrostruktūra (plazmas kodināšana)

Kā rāda **1800 °C** temperatūrā karsti presēto materiālu īpašību pētījumi (**3.1.6.** tab.), neskatoties uz mazāku paraugu blīvumu, mehāniskās īpašības visiem paraugiem ar piedevām (gan cietība, gan lieces izturība istabas un 1000 °C temperatūrā, gan stigrības koeficients) ir uzlabojušās, salīdzinot ar silīcija nitrīda keramiku bez piedevām (paraugs “1”).

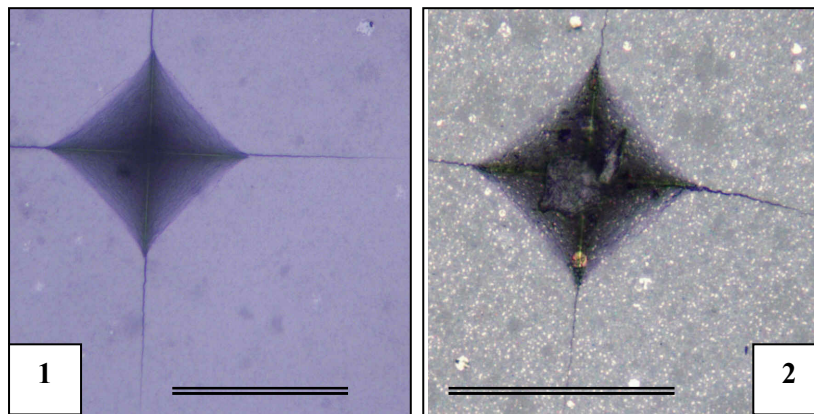
Katram sastāvam šīs uzlabošanās iemesls ir atšķirīgs, bet pārsvarā to varētu noteikt kompleksa atsevišķu faktoru ietekme: graudu izmēru samazināšanās (SiC gadījumā), vienmērīgi izvietotu atsevišķu lielāku graudu esamība un spriegumu tīkla izveidošanās ZrO₂ fāžu pāreju rezultātā, bet noteicošā loma tomēr ir adatveida kristālu esamībai, to koncentrācijai un pagarinājuma faktoram. Tas vislabāk ir redzams paraugiem ar TiN piedevu. Silīcija nitrīdam ar TiN piedevu stigrības koeficienta izmaiņas var izskaidrot ar adatveida β-Si₃N₄ daļiņu veidošanos un iekšējo spriegumu rašanos atšķirīgo termiskās izplešanās koeficientu dēļ [128] (Si₃N₄ (2,8x10⁻⁶/°C) un TiN (9,3x10⁻⁶/°C)).

Augstāku parauga „SN-TN” lieces izturības līmeni, īpaši – augstās temperatūrās, salīdzinot ar tāda paša ķīmiskā sastāva paraugu „1” + 10 % TiN, kas iegūts mehāniskās

sajaukšanas ceļā, var izskaidrot ar daudz viendabīgāku TiN daļiņu izvietojumu Si₃N₄ matricā plazmoķīmiskās sintēzes procesa laikā.

Silīcija nitrīda ar ZrO₂ piedevu stigrības koeficienta un lieces izturības pieaugums ir izskaidrojams ar iekšējo spriegumu pastiprināšanos, palielinoties ZrO₂ fāzes tilpumam tetragonālās - monoklīnās fāžu pārejas rezultātā. Cits iemesls var būt atsevišķu ZrO₂ rupju graudu klātbūtne, jo pierādīts, ka dažu rupju graudu veidošanās keramikas mikrostrukturā var palielināt plaisu veidošanās enerģiju [127].

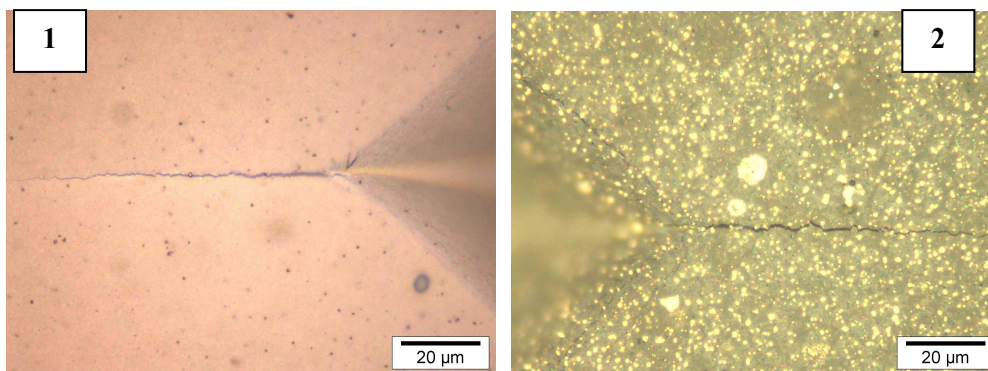
Kompaktēšanas temperatūras paaugstināšana līdz 1850 °C izraisa materiālu blīvuma pieaugumu (3.1.7. tab.), stipri izteiktākas adatveida β-Si₃N₄ graudu struktūras izveidošanos (3.1.15. att.), kas ievērojami uzlabo materiāla īpašības. Veidojoties adatveida β-Si₃N₄ kristāliem, ievērojami pieaug materiāla lieces izturība un stigrības koeficients. Kā parādīja rezultāti, visbūtiskākais īpašību (pārsvarā lieces izturības) pieaugums ir novērojams tieši sastāvam bez otrās fāzes piedevas (sastāvs „1”) un sastāvam „SN-TN”. Abos šajos gadījumos galvenā loma ir izteiktai izstiepto kristālu klātbūtnei, kur materiāla elastīgās īpašības netraucē citu fāžu ieslēgumi.



100 μm

3.1.16. att. 1800 °C temperatūrā karsti presēto paraugu „1” (1) un „SN-TN” (2) pulētās virsmas ar plaisu no Vikersa prizmas nospiedumi

3.1.16. un 3.1.17. attēlā var redzēt paraugu “1” un “SN-TN” pulētās virsmas uzņēmumus ar plaisu, kas veidojas pēc dimanta prizmas nospieduma Vikersa cietības mērījumos. Plaisas ir zigzagveida, kas norāda uz plaisas virziena maiņu, atduroties adatveida graudos. Pieaug plaisas ceļa garums un plaisas attīstībai nepieciešamās enerģijas daudzums, kas arī ir cēlonis stigrības koeficienta pieaugumam.



3.1.17. att. 1850 °C temperatūrā karsti presēto paraugu „1” (1) un „SN-TN” (2) pulētās virsmas ar plaisu no Vikersa prizmas nospiedumi

Nodalas secinājumi:

Literatūras studijas ļāva izdarīt secinājumu, ka, izgatavojot silīcija nitrīda keramiku no tradicionāliem rūpnieciskiem pulveriem, tās saķepināšanas veicināšanai un mikrostruktūras uzlabošanai, kas nodrošina paaugstinātas mehāniskās īpašības, var pievienot dažādas otrās fāzes piedevas, piem., ZrO_2 , TiN, SiC, kas sekmē sīkgraudainākas mikrostruktūras vai adatveida kristālu veidošanos, kas nodrošina paaugstinātas mehāniskās īpašības.

Mūsu pētījumi parādīja, ka arī nanopulveru gadījumā otrās fāzes piedevu ievadīšana keramikas matricā ietekmē tās blīvumu un mikrostruktūru (graudu izmēra samazināšanās, izteiktāku adatveida kristālu veidošanās).

Atšķirībā no literatūras datiem par rūpniecisko pulveru silīcija nitrīda keramiku nanoizmēru pulveru keramikai modificējošo piedevu ietekme uz mehāniskām īpašībām ir mazāk izteikta, jo tās būtiskāk ietekmē pazeminātais saķepināto paraugu blīvums. Acīmredzot, keramikas blīvuma samazināšanās, salīdzinot ar Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3 nanokompozīta keramiku, ir saistīta ar nepilnīgu aglomerēto nanopulveru sajaukšanos. Tomēr modificējošās piedevas nodrošina atsevišķu īpašību uzlabošanu, piemēram ZrO_2 , TiN piedevas palielina K_{IC} , SiC piedeva - HV_1 . Savukārt, izmantojot viendabīgo Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3 nanokompozīciju, gan ar parastās saķepināšanas, gan karstās presēšanas paņēmieni ir iegūti keramiskie materiāli ar augstām mehāniskām īpašībām. Turklāt jāuzsver, ka, izmantojot nanopulverus, augstas materiāla īpašības var iegūt parastās saķepināšanas procesā, neizmantojot daudz komplicētāko un dārgāko karstās presēšanas paņēmieni.

Saules enerģijas krāsns nodemonstrēja ātrās saķepināšanas (strauja temperatūras celšana, īss izotermiskās izturēšanas laiks) iespējas, lai iegūtu blīvu nitrīda keramiku ar labām īpašībām, tomēr savu konstruktīvo īpatnību dēļ Saules enerģijas krāsnis ir piemērotas tikai nelielu keramisko materiālu ražošanas vajadzībām.

Tipisks no $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanokompozīcijas iegūtās keramikas īpašību raksturojums ir:

parastā saķepināšana, 1650 °C: $\text{HV}_1 \sim 18 \text{ GPa}$ (rūpn. pulv. $\text{HV}_1 \sim 12 \text{ GPa}$)

$\text{K}_{1c} \sim 5,6 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ (rūpn. pulv. $\text{K}_{1c} \sim 2,8 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)

karstā presēšana, 1850 °C, $\text{HV}_1 \sim 16,8 \text{ GPa}$ (rūpn. pulv. $\text{HV}_1 \sim 16,4 \text{ GPa}$)

$\text{K}_{1c} \sim 5,7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$

$\sigma_{20} \sim 1150 \text{ MPa}$ (rūpn. pulv. $\sigma_{20} \sim 940 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)

$\sigma_{1000} \sim 1020 \text{ MPa}$

3.2. Si₃N₄-SiC keramikas ieguve

Tīra silīcija karbīda keramika ir augsttemperatūras konstrukcijas materiāls tāpat kā silīcija nitrīda keramika. Tā var ilgstoši darboties līdz pat 1700 °C temperatūrai [129]. Plazmoķīmiskās sintēzes procesā, strādājot slāpekļa plazmā, nevar iegūt tīru SiC nanopulveri, bet gan Si₃N₄-SiC nanokompozīciju, kurā SiC saturu var mainīt no 0 līdz 90 masas %. Noskaidrot šādu nanokompozīciju saķepināšanas iespējas un optimālos saķepināšanas piedevu ievadīšanas veidus bija viens no šī darba uzdevumiem.

Si₃N₄-SiC kompozīciju saķepināšana ar parasto saķepināšanas paņēmienu ir diezgan grūts, praktiski gandrīz neiespējams variants, jo SiC saķepināšanai ir nepieciešamas temperatūras virs 1800 °C, bet šajās temperatūrās Si₃N₄ jau stipri sadalās. Tādēļ šādu kompozīciju kompaktēšanai parasti lieto saķepināšanu paaugstinātā slāpekļa spiedienā (novērš Si₃N₄ sadalīšanos) [130] vai karsto presēšanu. Darbā ir izmantoti karstās presēšanas un SPS paņēmieni.

3.2.1. tabula

Si₃N₄-SiC kompozīciju raksturojums

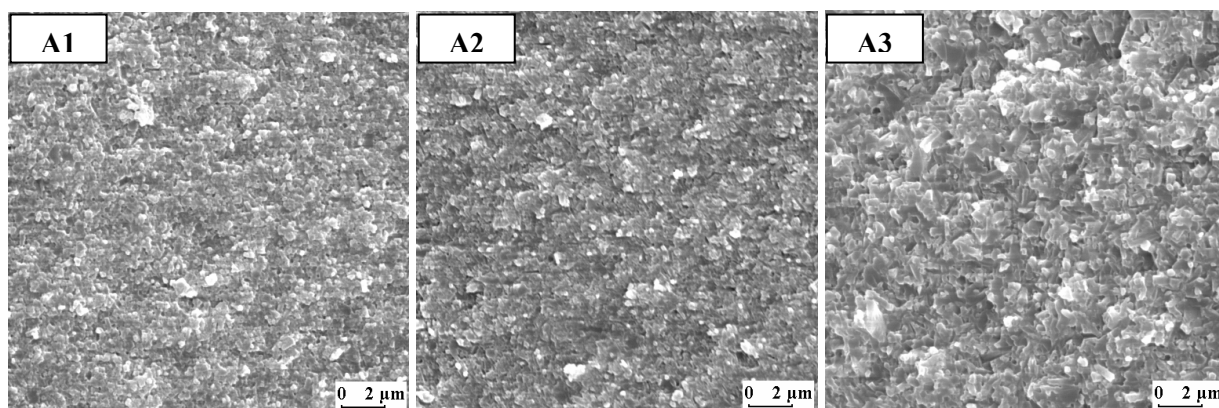
Apzīmējums	Paraugs	Kompozīcijas ieguves veids
A (Si₃N₄-SiC (90:10) - Al₂O₃ - Y₂O₃)		
A1	Si ₃ N ₄ -SiC + Al ₂ O ₃ + Y ₂ O ₃	mehāniskais maisījums
A2	Si ₃ N ₄ -SiC - Al ₂ O ₃ - Y ₂ O ₃	plazmas sintēze
A3	Si ₃ N ₄ + SiC + Al ₂ O ₃ + Y ₂ O ₃	rūpniecisku pulveru mehāniskais maisījums
B (Si₃N₄-SiC (20:80) - Al₂O₃ - Y₂O₃)		
B1	Si ₃ N ₄ -SiC + Al ₂ O ₃ + Y ₂ O ₃	mehāniskais maisījums (C _{brīv.} = 8 mas. %)
B2	Si ₃ N ₄ -SiC + Al ₂ O ₃ + Y ₂ O ₃	mehāniskais maisījums (SiC bez C _{brīv.})
B3	Si ₃ N ₄ -SiC - Al ₂ O ₃ - Y ₂ O ₃	plazmas sintēze
B4	Si ₃ N ₄ -SiC - Al ₂ O ₃ - Y ₂ O ₃	ķīmiski izgulsnēti oksīdi
B5	Si ₃ N ₄ + SiC + Al ₂ O ₃ + Y ₂ O ₃	rūpniecisku pulveru mehāniskais maisījums

Pētījumos izmantoja divu sastāvu Si₃N₄-SiC nanokompozīcijas: ar 10 mas. % SiC (sērija A) un 80 mas. % SiC (sērija B), un trīs dažādus šo pulveru maisījumu ar Y₂O₃ un

Al₂O₃ kompozīcijas ieguves veidus: 1) atsevišķu nanokomponentu (SiC-Si₃N₄ un oksīdu piedevas) mehāniska sajaukšana bumbu dzirnavās; 2) ķīmiska oksīdu izgulsnēšana no šķīdumiem uz Si₃N₄-SiC nanodaļiņu virsmas; 3) vienlaicīga SiC-Si₃N₄ un oksīdu piedevu sintēze un sajaukšana plazmas sintēzes gaitā. Lai novērtētu un salīdzinātu nanopulveru saķepšanas spēju, paralēli izgatavotas tāda paša sastāva kompozīcijas no rūpnieciskiem pulveriem. Kompozīciju iegūšanas varianti attēloti **3.2.1.** tabulā.

3.2.1. Kompaktēšana ar karstās presēšanas paņēmieni

Pētījumu rezultāti apkopoti **3.2.2.** tabulā, bet mikrostruktūras fotogrāfijas – **3.2.1.** un **3.2.2.** attēlos. A sērijas paraugu saķepšanas parametri un īpašības ir līdzīgi kā tīrai Si₃N₄ keramikai. Visi A sērijas keramiskie materiāli saķep Si₃N₄ keramikai raksturīgā temperatūrā (1750 °C), bet labākās īpašības - augstākā cietība un stigrības koeficients piemīt paraugam no plazmā sintezētās kompozīcijas (sastāvs A2), kas izskaidrojams ar augsto kompozīta sastāva homogenitāti. Si₃N₄ – SiC nanokompozīta priekšrocības keramikas saķepināšanā attiecībā pret rūpniecisko pulveru izmantošanu apstiprina arī [131] dati. Šajā darbā ir parādīts, ka no Si₃N₄ – 30 mas.% SiC nanokompozīcijas ar 8 mas.% Y₂O₃ piedevu ar karsto presēšanu iegūtās keramikas mehāniskās īpašības, īpaši lieces izturība 1400 °C temperatūrā ($\sigma_{4p,20} = 835$ MPa, $\sigma_{4p,1400} = 865$ MPa, $K_{1c} = 7,6$ MPa.m^{1/2}), ievērojami pārsniedz tāda paša sastāva no rūpnieciskiem pulveriem iegūtās keramikas īpašības ($\sigma_{4p,20} = 718$ MPa, $\sigma_{4p,1400} = 540$ MPa, $K_{1c} = 6,3$ MPa.m^{1/2}).



3.2.1. att. Ar karsto presēšanu 1750 °C no SiC-Si₃N₄-Me₂O₃ nanopulveriem iegūto materiālu (sērija A) mikrostruktūra

3.2.2. tabula

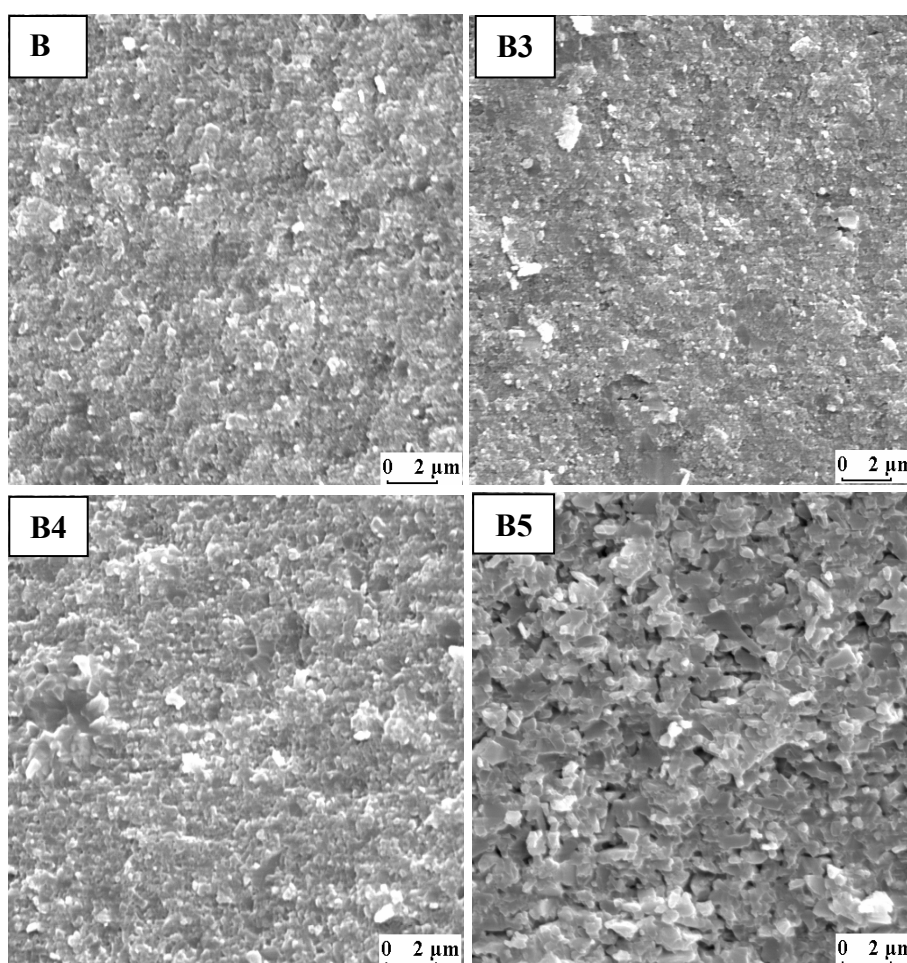
Karsti presētu paraugu mehāniskās īpašības (30 MPa, 1 atm N₂, 60 min)

Paraugs	1750 °C			1850 °C			
	ρ , g/ cm ³	HV ₁ , GPa	K _{1c} , MPam ^{1/2}	ρ , g/ cm ³	HV ₁ , GPa	K _{1c} , MPam ^{1/2}	σ , MPa
A							
A1	3,20	17,6±0,5	6,2±0,4	3,22	18,0±0,3		690±50
A2	3,23	19,1±0,2	6,6±0,2				
A3	3,20	17,2±0,4	6,1±0,2				
B							
B1				2,93	17,5±1,8	3,9±0,2	
B2				3,13	19,4±1,1	5,1±0,3	580±40
B3	2,60			3,15	19,7±0,7	5,3±0,2	590±30
B4				3,19	20,0±1,0	5,2±0,2	610±10
B5				2,91	14,7±0,5	5,0±0,2	

No nanopulveriem iegūto paraugu graudu izmērs ir 200-300 nm robežās. No rūpnieciskiem pulveriem iegūto paraugu graudu izmērs ir lielāks – 500-700 nm un tie satur β -Si₃N₄, β -SiC, kā arī Al₅Y₃O₁₂ un Si₃Al₃O₃N₅ kristāliskās fāzes.

Paraugi ar lielāko SiC saturu vāji saķep 1750 °C (B sērijas paraugi), tādēļ kompaktēšana veikta 1850 °C temperatūrā. Mazākais parauga blīvums konstatēts paraugam no rūpnieciskā pulvera (paraugs B5) un paraugam B1 ar paaugstinātu brīvā oglekļa saturu.

Pārējo no nanopulveriem iegūto paraugu (B sērijas paraugi B2, B3 un B4) blīvums nav mazāks par 97 %. Īpašību ziņā nav izteiktu priekšrocību kādam no nanokompozīcijas ieguves veidiem, jo visu paraugu mikrostruktūras ir ļoti līdzīgas (graudu izmērs 100-300 nm) (3.2.2. att.) un visu paraugu blīvums, cietība, stigrības koeficients un lieces izturība ir samērā līdzīgi. Tomēr vērojama neliela mehānisko īpašību pieauguma tendence, pārejot no parauga B₂ uz B₃ un B₄, līdz ar nelielu keramikas blīvuma pieaugumu, kas acīmredzot skaidrojams ar plazmā sintezēto kompozītu viendabību un arī no sāļu šķīdumu izgulsnētu oksīdu vienmērīgu sadalījumu starp Si₃N₄/SiC daļiņām. No rūpnieciskiem pulveriem iegūto paraugu (paraugs B5) blīvums un līdz ar to mehāniskās īpašības ir daudz sliktākas.



3.2.2. att. Ar karsto presēšanu 1850 °C no SiC-Si₃N₄-Me₂O₃ nanopulveriem iegūto materiālu (sērija B) mikrostruktūra

No nanopulveriem iegūto B sērijas paraugu mikrostruktūra ir viendabīga un sīkgraudaina – 100-300 nm, un tie satur β – SiC un Al₅Y₃O₁₂ kristāliskās fāzes. Paraugi no rūpnieciskiem pulveriem nav blīvi – tajos ir daudz poru, bet graudu izmērs ir 400-700 nm robežās ar atsevišķu lielāku graudu ieslēgumiem.

3.2.2. Kompaktēšana ar SPS paņēmieni

SPS saķepināšana 1850 °C augstā temperatūrā 15 min. nodrošina blīvu plazmas kompozītu (B3) un plazmas kompozītu ar izgulsnētiem oksīdiem (B4) materiālu iegūšanu (3.2.3. tab.).

3.2.3. tabula

Ar SPS paņēmienu iegūto paraugu raksturojums (1850 °C; 15 min)

Paraugs	ρ , g/ cm ³	HV ₁ , GPa	K _{1C} , Pam ^{1/2}
B2	2,94	14,7±0,5	4,7±0,2
B3	3,10	19,1±0,4	5,6±0,2
B4	3,22	19,4±0,5	6,1±0,2
B5	2,97	12,4±0,3	4,6±0,2

Savukārt rūpniecisko pulveru (B5) un plazmas SiC-Si₃N₄ kompozīta un oksīdu mehāniskā maisījuma (B2) saķepināšana ir nepilnīga attiecīgi lielāko daļiņu izmēru un nepilnīgas izejvielu sajaukšanas rezultātā. Graudu izmēri saķepināto paraugu mikrostrukturā (3.2.3. att.) ir līdzīgi karstā presēšanā iegūto paraugu graudu izmēriem (3.2.2. att.), neskatoties uz lielo termiskās izturēšanas laiku starpību.

Tas liecina par ļoti strauju graudu augšanu SPS procesā un ir saistīts ar aglomerātu klātbūtni, jo ātrās saķepināšanas procesos graudu izmēru lielā mērā nosaka aglomerātu izmēri.

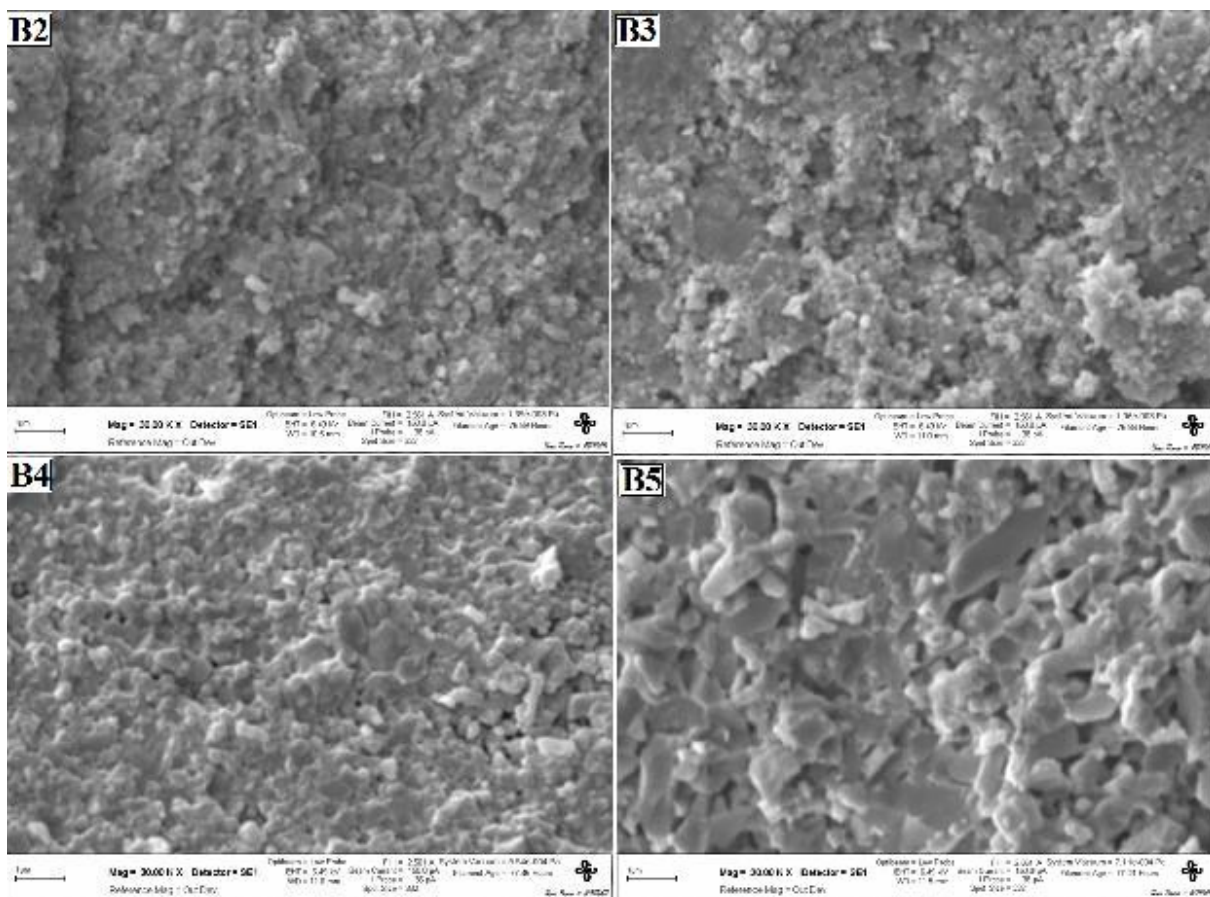
Ar SPS paņēmienu iegūto paraugu fāžu sastāvs ir atšķirīgs no karstās presēšanas paraugu sastāva: visi SPS procesā iegūtu B sērijas nanopulveru paraugi satur β – SiC kristālisko fāzi, un vienīgi plazmā sintezētā nanokompozīta (B3) materiālos rentgenfāžu analīze uzrāda arī zīmes no Al₅Y₃O₁₂ fāzes.

Mikrostrukturās un graudu izmēru līdzību ar abiem paņēmieniem saķepinātos materiālos apstiprina arī noteiktie SiC fāzes kristalītu izmēri (3.2.4. tabula).

3.2.4. tabula

SiC fāzes kristalītu izmērs izejas pulverī un kompaktētā materiālā (nm)

Paraugs	Pulveris	Keramika ar KP	Keramika ar SPS
B1	35-45	70-75	
B2	40-60	85	100
B3	30-40	100	100
B4	45-55	70	100
B5	70-80	>100	>100



3.2.3. att. Ar SPS paņēmienu 1850 °C temperatūrā saķepināto paraugu (B2, B3, B4, B5) mikrostruktūra

SPS procesā iegūto graudu mikrostruktūrā nav novērojama izteikta diegveida daļiņu veidošanās, jo īsais saķepināšanas laiks un nelielais Si_3N_4 saturs paraugos ierobežo to augšanu.

3.2.3. Kompaktēšana augstos spiedienos

Nanostrukturētu materiālu ieguve no keramiskiem pulveriem ar tradicionālām kompaktēšanas metodēm (saķepināšana, karstā presēšana u.c.) ir sarežģīts process sakarā ar nanopulveru augsto ķīmisko aktivitāti un ar to saistīto nanodaļiņu aglomerāciju, kas gala rezultātā noved pie lielu graudu veidošanās kompaktēšanas procesā. Daļēji šo problēmu var atrisināt, izmantojot augstspiediena karsto presēšanu. Šajā gadījumā augstie spiedieni presēšanas procesā daļēji sagrauj esošos nanopulveru aglomerātus, bet karsēšana pie augstiem spiedieniem ļauj pazemināt saķepināšanas temperatūru un laiku.

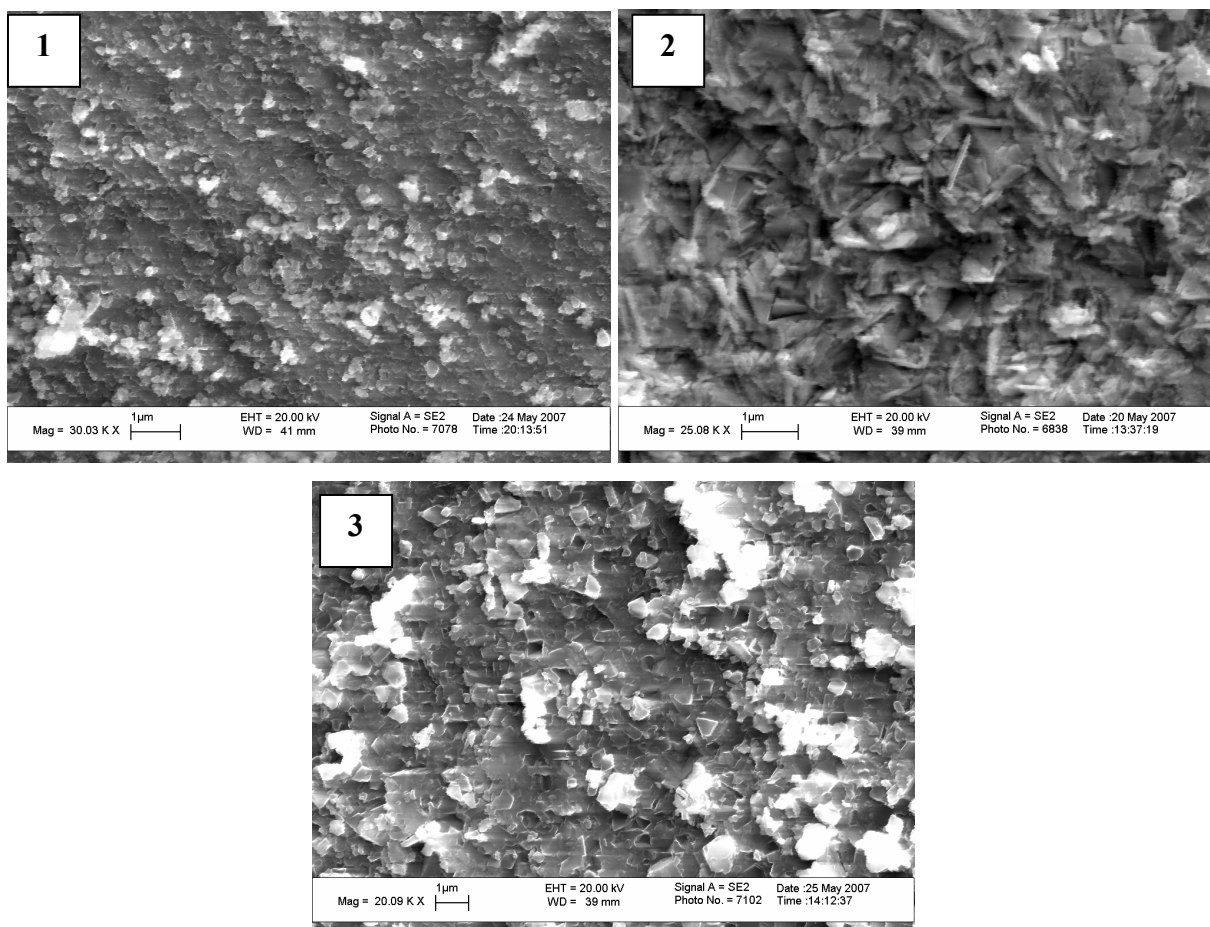
Pētījumos izmantoti divi 20 mas.% Si₃N₄ – 80 mas.% SiC nanopulveri („C” sērija) – viens no tiem satur 8 mas.% brīvo oglekli, bet otrā brīvā oglekļa nav. Kompaktēšanas režīmi (presēšanas spiediens visos gadījumos ir 8 GPa) ir doti 3.2.5. tabulā.

3.2.5. tabula

„C” sastāva Si₃N₄ – SiC paraugu karstās presēšanas režīmi

Parauga No.	Fāzes un sastāvs	S _{sp.} , m ² /g	d ₅₀ , nm	Presēšanas spiediens, GPa	Saķepināšanas temperatūra, °C	Saķepināšanas laiks, min
1	18 % Si ₃ N ₄ ; 74 % SiC; 8 % C _{brīv.}	35	60	8	1500	5
2	20 % Si ₃ N ₄ ; 80 % SiC;	40	50	8	1500	5
3	0 % C _{brīv.}			8	1800	3

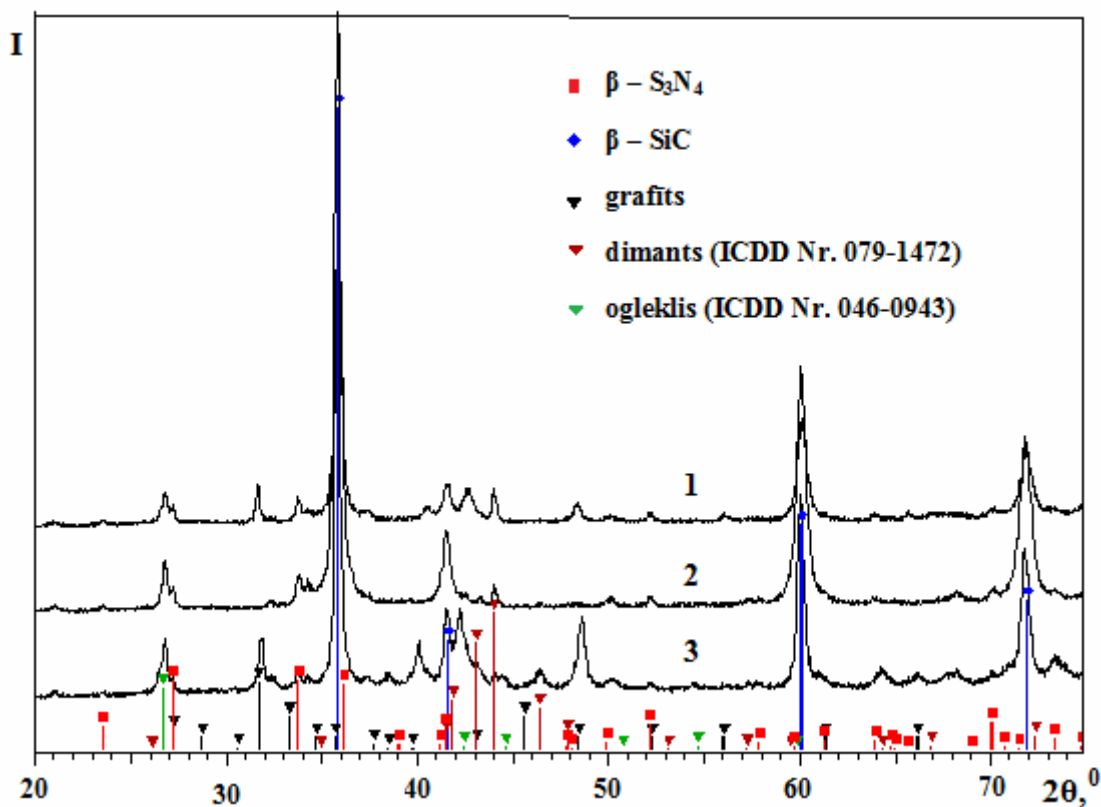
Pētījumos izmantojot augstspiediena karsto presēšanu, ir konstatēts, ka praktiski visos gadījumos iegūts blīvs materiāls, kura graudu izmēri ir mazāki par 200 nm (3.2.4. att.).



3.2.4. att. Paraugu Nr.1, 2 un 3 keramikas laužuma virsmas mikrofotogrāfijas

Graudu izmēri visā parauga tilpumā ir līdzīgi un vienāda izmēra, un materiāla struktūra ir homogēna. Graudu augšana saķepšanas procesā nav bijusi intensīva (salīdzinājumam – izejas pulveru vidējais daļiņu izmērs ir 30 - 60 nm). Paraugam Nr. 2 ir plākšņveida struktūra, bet, ja to pašu kompozīciju saķepina augstākā temperatūrā (3. paraugs), tad struktūra kļūst homogēnāka.

Izmantojot fāžu analīzi, parādīts, ka šajos kompaktēšanas apstākļos veidojas tādas pašas fāzes, kā ar citām metodēm iegūtiem paraugiem (3.2.5. att.): β -SiC un β -Si₃N₄ zīmes. Visos paraugos, bet īpaši paraugā, kas satur brīvo oglekli (paraugs Nr. 1), līdztekus pamatfāzei ir atrasts arī neliels daudzums grafiņa un dimanta fāzes (3.2.5. att., paraugi Nr. 1 – Nr. 3).



3.2.5. att. 1., 2., un 3. parauga fāžu analīze

Šāds rezultāts bija sagaidāms, jo nanopulveru sintēzes laikā, apstākļos, kad ir sagaidāma brīvā oglekļa veidošanās, šis ogleklis ir amorfā formā. Šāda oglekļa pāreja kubiskajā (dimants) fāzē var notikt apstākļos, kas ir “maigāki”, salīdzinot ar, piemēram, grafiņa pāreju dimantā.

Paraugam Nr. 3 izmērītā (noslodze 200 g) mikrociētība ir pietiekami augsta: $H\mu = 35 \pm 5$ GPa (parauga nelielo izmēru dēļ nebija iespējams izmērīt standarta Vikersa ciētību). Iespējams, ka mikrociētības augstās vērtības var izskaidrot ar nanograudu blīvo struktūru, lai gan literatūrā ir aprakstīts gadījums, kad SiC nanopulveris, kas saturēja brīvo oglekli, termiski apstrādāts augstā spiedienā (~ 5 GPa), veido struktūru ar palielinātu (virsstehiometrisku) oglekļa saturu, un šādam materiālam ciētība bija ļoti augsta – līdz pat 39 GPa [132].

Nodalas secinājumi:

Izmantojot karstās presēšanas paņēmienu, no Si_3N_4 -SiC nanokompozīcijām ar Al_2O_3 un Y_2O_3 saķepināšanas piedevām ir iegūta blīva keramika ar sīkgraudainu mikrostruktūru un labām mehāniskām īpašībām. Sastāviem ar mazu SiC saturu kompaktēšanas apstākļi ir līdzīgi kā tīra Si_3N_4 gadījumā – saķepināšanas temperatūra ap 1750 °C. Iegūto paraugu lieces izturība ($\sigma_{3p} \sim 690$ MPa) ir mazāka nekā tīra nitrīda keramikai, bet ciētība ir augsta ($HV_1 = 19$ GPa).

Lai saķepinātu paraugus, kas satur daudz SiC (B sērija), ir nepieciešamas augstākas temperatūras. 1850 °C temperatūrā iegūti paraugi ar blīvumu $3,13$ - $3,19$ g/cm³ un augstām mehāniskām īpašībām ($\sigma_{3p} = 580$ - 610 MPa, $K_{1c} = 5,1$ - $5,3$ MPa·m^{1/2}, $HV_1 = 19,4$ - $20,0$ GPa). Kompozīcijas sagatavošanas paņēmieni (oksīdu piedevu ķīmiskā izgulsnēšana uz karbīdu nanodaļiņu virsmas un plazmas sintēze) dod līdzīgu blīvumu, mikrostruktūru un mehāniskās īpašības, tomēr plazmas nanokompozītu sintēze, apvienojot vienstadijas procesā sintēzi un komponentu sajaukšanu, ir vismazāk darbietilpīga.

Rūpniecisko SiC saturošās kompozīcijas apskatītajos kompaktēšanas apstākļos neveido blīvu struktūru, tādēļ paraugu mehāniskās īpašības stipri atpaliek no nanokompozīciju paraugiem.

Ar SPS paņēmienu iegūto paraugu raksturojums ir līdzīgs tiem paraugiem, kas iegūti ar karstās presēšanas paņēmienu. Saķepināšanas aktivācija spēcīgu strāvas impulsu iedarbībā nodrošina ļoti strauju SPS procesa norisi, bet vienlaicīgi nosaka arī lielu graudu augšanas ātrumu.

Kompaktējot SiC saturošus paraugus augstos spiedienos, iegūti materiāli ar ļoti augstu mikrociētību (līdz 35 GPa), kas varētu būt saistīts ar virsstehiometriskā SiC veidošanos. Kompaktējot augstos spiedienos paraugus, kas satur brīvo oglekli, veidojas dimanta

mikrokristāli. SiC saturošu keramisko materiālu ieguve, izmantojot augstus spiedienus, paver iespēju augstas izturības griežņu materiālu izstrādāšanai.

Pētījumu rezultāti saskan ar [43] izteikto viedokli, ka keramikai no Si_3N_4 -SiC nanokompozīcijām mehāniskās īpašības istabas temperatūrā nav izteikti labākas, salīdzinot ar Si_3N_4 keramiku. Toties augstās temperatūrās (1400 °C un augstāk) SiC saturošai keramikai ievērojami pieaug ilglaicīgās mehāniskās īpašības, kas ir saistītas ar oksidēšanās mehānisma izmaiņām [133, 134]. Uz materiāla virsmas zem oksīda slāņa veidojas $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ aizsargslānis, kas samazina tilpuma defektus, jo samazina piedevu migrāciju virsmas virzienā un poru rašanos.

3.3. Sialonu materiālu izstrāde

Visu pētījumos izvēlēto un izmantoto sialonu paraugu (A un B sērijas) ķīmiskais sastāvs dots **3.3.1a** un **3.3.1b** tabulās. Šeit “m” un “n” raksturo sastāva parametrus vispārējā formulā $Y_{m/3}Si_{12-(m+n)}Al_{m+n}O_nN_{16-n}$.

A sērijas paraugi gatavoti, izmantojot plazmā sintezētos nanopulverus (Si_3N_4 , AlN, Al_2O_3 , Y_2O_3). Tāpat iegūti sastāvi no rūpnieciskiem pulveriem. To apzīmējumā bez parauga kārtas numura, kas apzīmē parauga ķīmisko sastāvu, pievienots simbols „R” (A1R...A10R). A3 sastāva paraugs izgatavots arī no Si_3N_4 -AlN nanokompozīcijas un Y_2O_3 nanopulvera maisījuma (paraugs **A3***).

3.3.1a. tabula

A sērijas sialonu paraugu sastāvs, mas. %

Sastāvu apzīm.	Si_3N_4	AlN	Al_2O_3	Y_2O_3	Fāžu sastāvs (teorētisks)	m	n
A1	70,2	18,5	-	11,3	α'	1,93	0,97
A2	76,5	14,6	-	8,9	α'	1,50	0,74
A3	82,5	10,9	-	6,7	α'	1,05	0,53
A4	90,4	6,0	-	3,6	$\alpha' + \beta'$	0,52	0,26
A5	95,5	2,8	-	1,7	$\alpha' + \beta'$	0,25	0,13
A6	68,8	16,4	2,4	12,2	α'	1,72	1,05
A7	73,6	15,5	2,8	7,9	α'	1,36	0,95
A8	81,6	9,4	3,3	5,7	α'	0,91	0,96
A9	72,8	16,9	2,2	8,1	α'	1,44	1,17
A10	85,8	7,2	2,2	4,1	$\alpha' + \beta'$	0,51	1,00

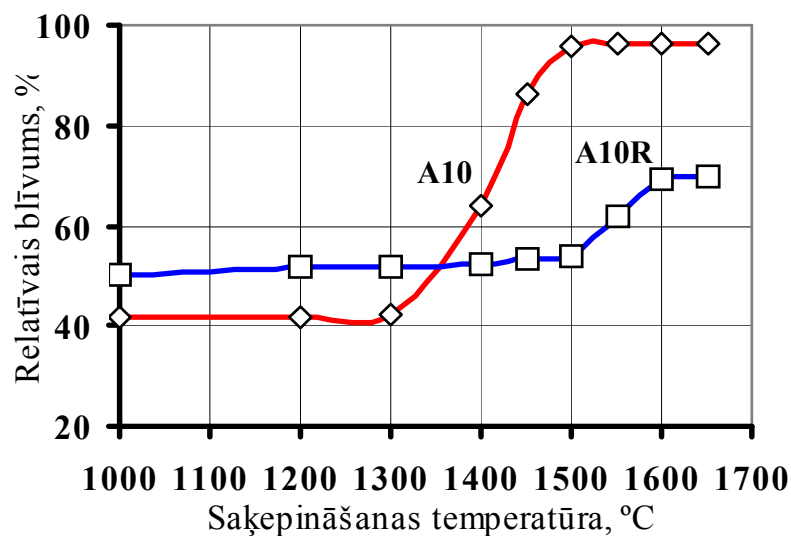
B sērijas paraugi ir veidoti, izmantojot plazmā sintezētu Si_3N_4 – 27 mas.% AlN nanokompozīciju un Al_2O_3 , Y_2O_3 un Si_3N_4 nanopulveru piedevas sastāvu koriģēšanai (apzīmējumi B1 ... B18).

B sērijas sialonu paraugu sastāvs, mas.%

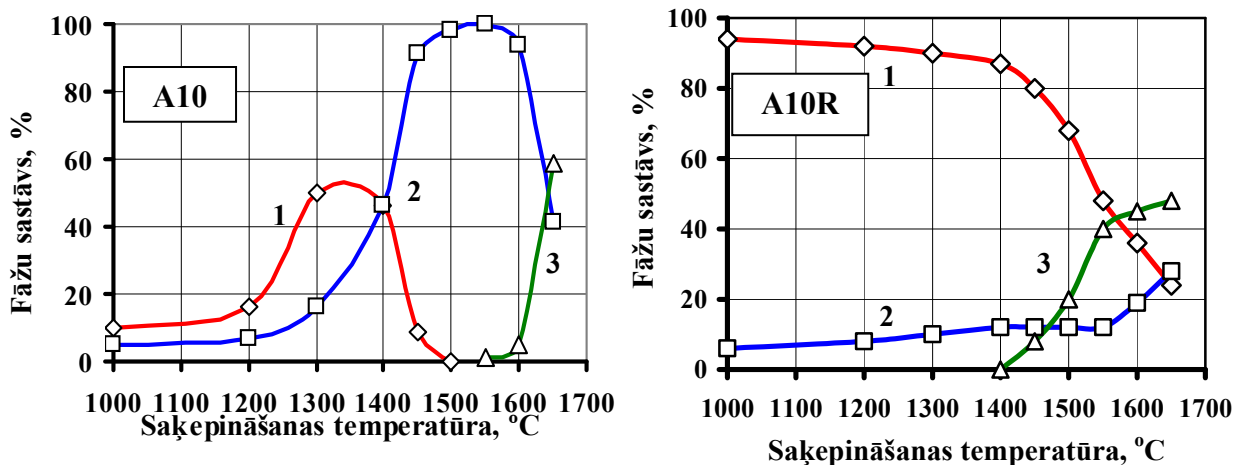
Sastāvu apzīm.	m	n	Si ₃ N ₄	AlN	Al ₂ O ₃	Y ₂ O ₃
B1	0,5	0,25	91,25	5,42	0	3,32
B2		0,5	89,28	6,03	1,36	3,33
B3		1,0	85,15	7,20	4,32	3,33
B4		1,5	81,04	8,37	7,26	3,33
B5	0,8	0,5	85,64	8,74	0,47	5,14
B6		1,0	81,57	9,90	3,38	5,14
B7		1,5	77,51	11,06	6,29	5,14
B8	1,0	0,5	83,19	10,50	0	6,31
B9		1,0	79,24	11,66	2,78	6,32
B10		1,5	75,22	12,80	5,67	6,31
B11		1,8	72,80	13,49	7,39	6,31
B12		2,0	71,20	13,95	8,54	6,31
B13	1,5	0,75	75,35	15,31	0	9,33
B14		1,0	73,45	15,89	1,32	9,34
B15		1,5	69,53	17,00	4,13	9,33
B16		1,75	67,57	17,56	5,54	9,33
B17	2,0	1,0	67,90	19,90	0	12,20
B18		1,2	66,41	20,35	1,03	12,21

3.3.1. Sialonu materiālu bezspiediena saķepināšana

Kā pirmais sialona sastāvs pētīts plazmā sintezētais α -/ β - sialons ar sastāvu **A10**. Salīdzinot ar nitrīda kompozīcijām, sialonu izejas pulvera daļiņu izmēram ir vēl būtiskāka loma materiāla saķepšanā (3.3.1. att.) – no rūpnieciskiem pulveriem iegūtu sastāvu sialonu materiālu saķepšana notiek ievērojami augstākās temperatūrās, kā vienkārši silīcija nitrīda ar piedevām saķepšana. Sialonu nanopulvera saķepšanas process sākas jau 1300 °C, bet maksimālo blīvumu paraugs sasniedz 1500 °C temperatūrā. Rūpniecisko pulveru saķepšana sākas tikai no 1500 °C un 1650 °C temperatūrā sasniedz tikai 70% blīvumu.



3.3.1. att. A10 sialona materiāla relatīvā blīvuma atkarība no saķepšanas temperatūras materiālam no nano- (A10) un rūpnieciskiem pulveriem (A10R)



3.3.2. att. No nano- un rūpnieciskā pulvera iegūtā sialonu materiāla A10

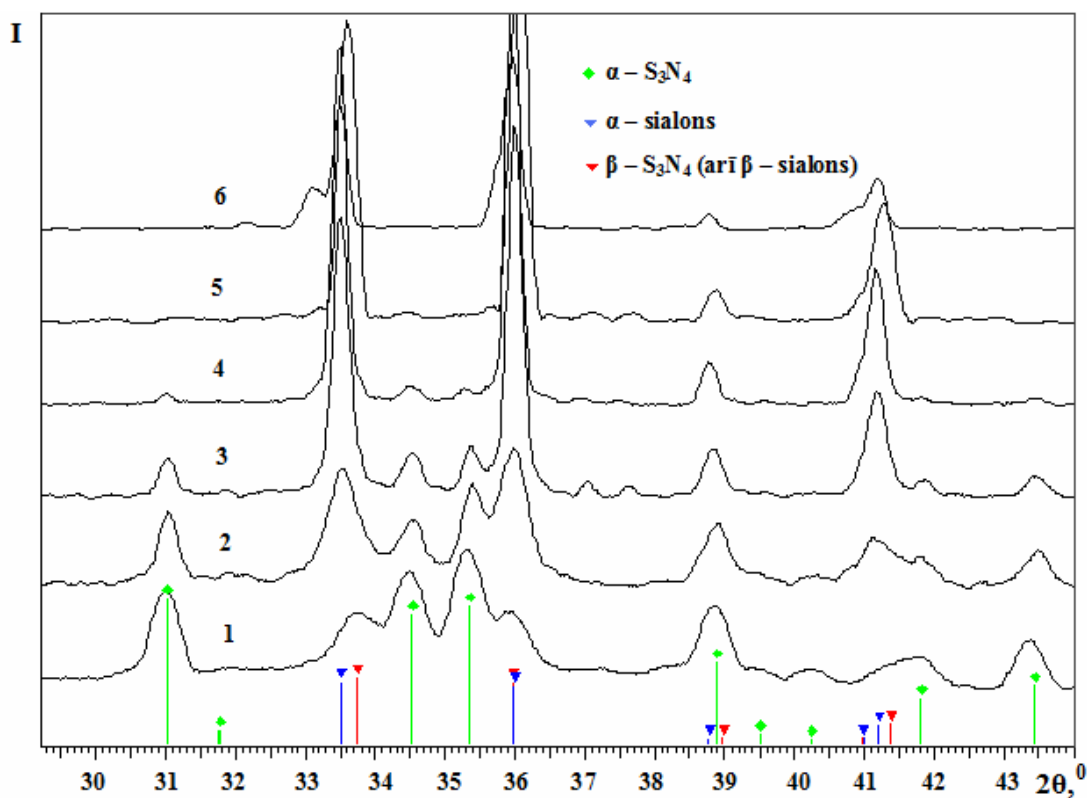
fāžu sastāva izmaiņas saķepšanas gaitā: 1 - α - Si_3N_4 ,

2 - β - sialons (β - Si_3N_4 paraugam A10R), 3 - α -sialons

Sialonu fāžu pārejas procesi ir daudz komplicētāki (3.3.2., 3.3.3. un 3.3.4. att.) kā nitrīda pulveriem. Sialona nanopulveriem temperatūrās līdz 1300-1400 °C notiek amorfās fāzes kristalizācija un veidojas α - Si_3N_4 un β -sialons (3.3.2. att., paraugs A10 un 3.3.3. att.).

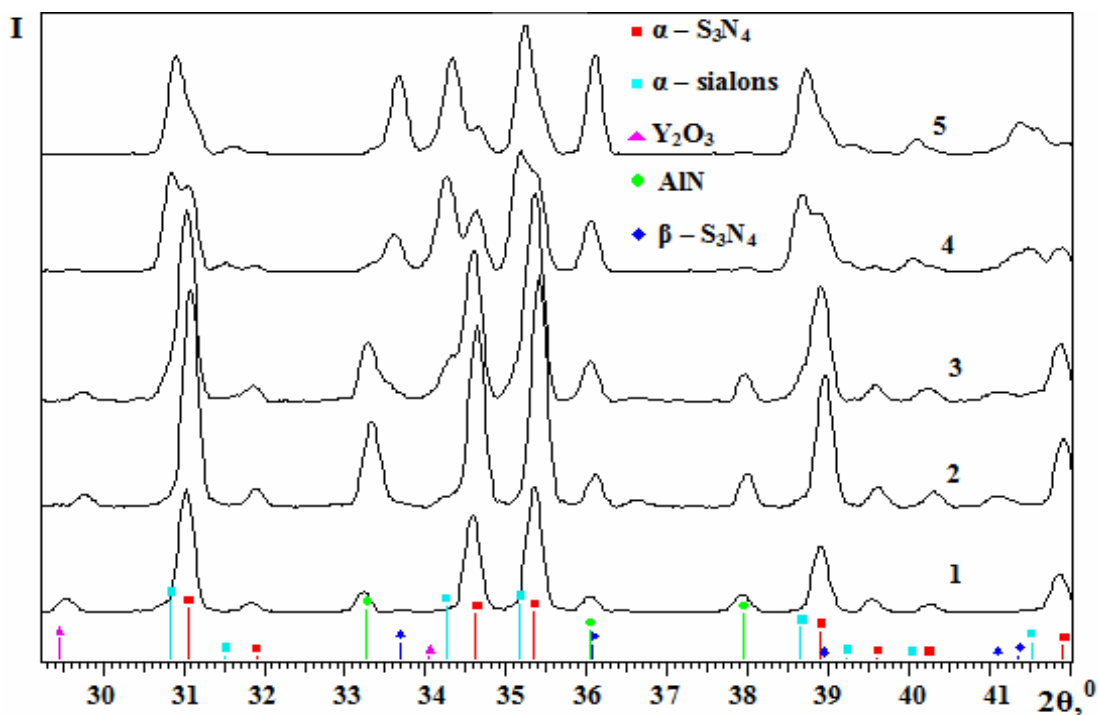
1450 °C gandrīz viss α - Si_3N_4 ir pārgājis par β -sialonu, bet 1500-1550 °C augstā temperatūrā materiāls sastāv praktiski tikai no β - sialona, kas temperatūrās virs 1600 °C pāriet α -sialonā.

Rūpniecisko pulveru gadījumā temperatūrās līdz 1500 °C novērojamas tikai izejas komponentu α - Si_3N_4 , AlN un β - Si_3N_4 fāzes zīmes (3.3.4. att.). α -Sialona veidošanās sākas jau 1500 °C temperatūrā no α - Si_3N_4 (3.3.2. att., paraugs A10R un 3.3.4. att.). 1600 °C galvenās identificētās fāzes materiālā ir α -sialons un β - Si_3N_4 , kuru saturs pieaug, paaugstinoties saķepināšanas temperatūrai. Tomēr 1650 °C temperatūrā materiāls vēl satur α - Si_3N_4 .



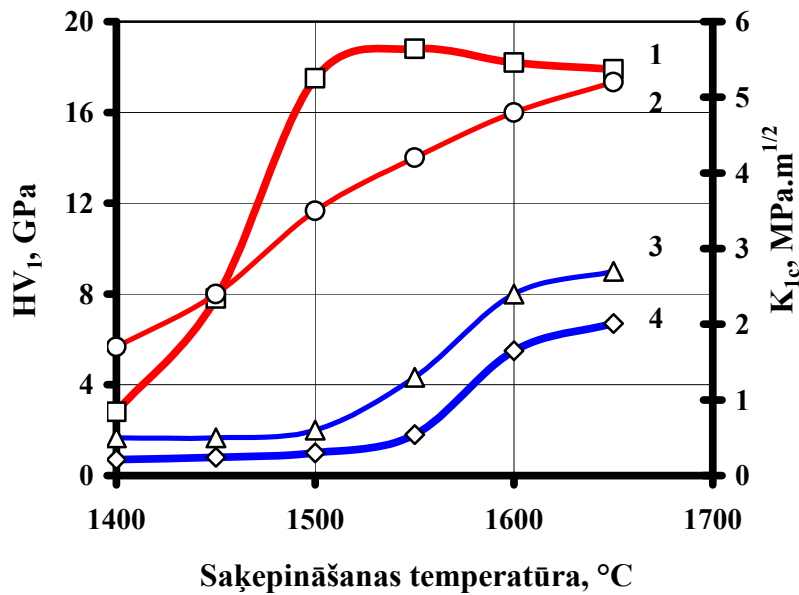
3.3.3. att. Parauga A10 fāžu izmaiņas atkarībā no saķepināšanas temperatūras:

1200 (1); 1300 (2); 1400 (3); 1450 (4) 1550 (5) un 1650 (6) °C



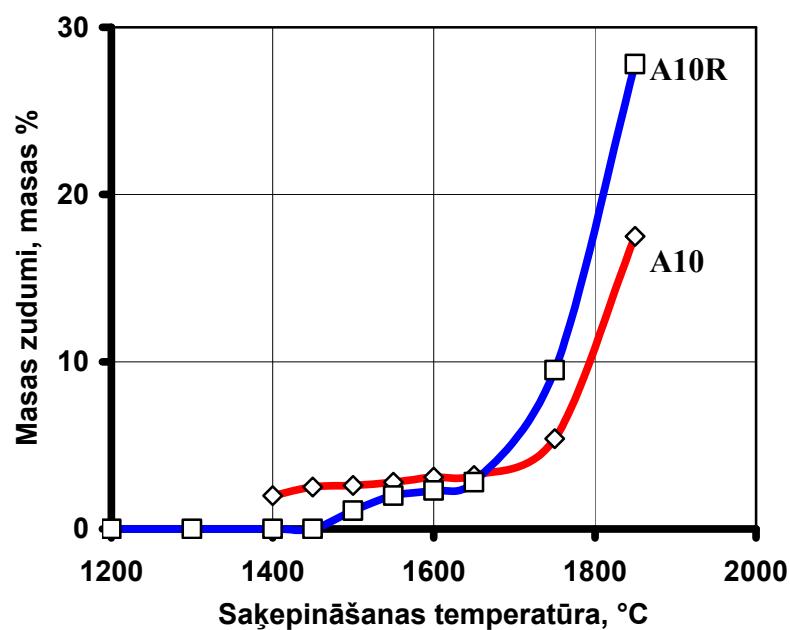
3.3.4. att. Parauga A10R fāžu izmaiņas atkarībā no saņemšanas temperatūras:
1300 (1); 1450 (2); 1500 (3); 1600 (4) un 1650 (5) °C

Blīvuma un mikrostruktūras, kā arī fāžu pāreju izmaiņas saņemšanas gaitā atspoguļojas arī materiāla mehānisko īpašību (cietība HV_1 un stigrības koeficients K_{1c}) izmaiņās (3.3.5. att.). Cietība pieaug proporcionāli materiāla blīvumam. Sasniedzot maksimālo blīvumu (temperatūrās virs 1500 °C), no nanopulveriem iegūto paraugu cietība vairs nepieaug, bet, gluži otrādi, sāk nedaudz samazināties. To var izskaidrot ar graudu augšanu un iztieptu β -sialona kristālu veidošanos [138, 140]. Stigrības koeficients, pieaugot saņemšanas temperatūrai, palielinās. Tas varētu būt saistīts ar materiāla mikrostruktūras izmaiņām un adatveida kristālu klātbūtni, kas intensīvi veidojas sākot no 1700 °C. Šie rezultāti labi saskan ar materiālu īpašībām, kas iegūti ar karstās presēšanas paņēmieni 1800 un 1910 °C temperatūrās (3.3.4. tabula).

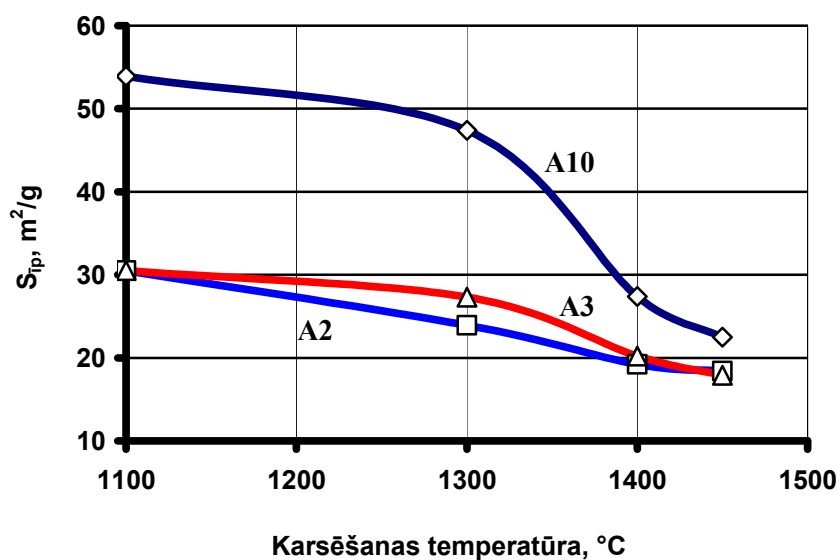


3.3.5. att. A10 sastāva sialonu materiāla cietības HV₁ (1,4) un stigrības koeficienta K_{1c} (2,3) izmaiņas atkarībā no saķepšanas temperatūras materiāliem A10 (1,2) un A10R (3,4)

Silīcija nitrīda un sialonu saķepināšana no rūpnieciskiem pulveriem ar bezspiediena saķepināšanas paņēmienu ir apgrūtināta, jo temperatūrās virs 1650 °C sākas ievērojama silīcija nitrīda sadalīšanās (3.3.6. att.). Lai arī silīcija nitrīda un sialonu nanopulveru īpatnējā virsma ir daudz lielāka kā rūpnieciskiem pulveriem un varētu sagaidīt, ka saķepināšanas procesā to sadalīšanās varētu būt intensīvāka, tomēr pētījumi rāda, ka no nanopulveriem iegūto paraugu masas zudumi temperatūrās virs 1650 °C ir mazāki, kā no tradicionāliem pulveriem. Tam par iemeslu ir straujā nanopulveru saķepšana, kas sākas jau 1400-1450 °C temperatūrā, un ar to saistītā īpatnējās virsmas samazināšanās. Tas uzskatāmi ir parādīts Si₃N₄-Y₂O₃-Al₂O₃ (3.1.3. att.) un dažu sialonu (3.3.7. att.) nanopulveriem.



3.3.6. att. A10 sastāva sialonu materiāla masas zudumi atkarībā no saķepināšanas temperatūras



3.3.7. att. Dažu sastāvu sialonu īpatnējās virsmas atkarībā no saķepināšanas temperatūras

No šiem rezultātiem var secināt, ka, rēķinoties ar saprātīgiem masas zudumiem (< 5 mas.%), rūpnieciskos pulverus var ķepināt temperatūrās līdz 1650-1700 °C, kas ne vienmēr nodrošina augstu materiāla blīvumu. Tādēļ bieži silīcija nitrīda keramikas ieguvei izmanto saķepināšanu paaugstinātā gāzes (slāpekļa) spiedienā (GPSN), kas ļauj nitrīda keramikas

saķepināšanu veikt 1800 °C un augstākās temperatūrās. Šādā veidā iegūto materiālu īpašības ir augstas, bet to sasniegšanai izmantoto iekārtu izmaksas ir ievērojami augstākas, kā tradicionālām krāsnīm.

Nanopulveru izmantošana ļauj pazemināt nitrīdu un sialonu keramikas saķepināšanas temperatūras, bet bezspiediena saķepināšanas paņēmieni izmantot līdz 1750 °C temperatūrai bez ievērojamiem masas zudumiem saķepināšanas gaitā. Tas dod ievērojamu ekonomisko efektu silīcija nitrīdu saturošo keramisko materiālu ieguvē.

3.3.2. Sialonu kompaktēšana saules krāsnī

Ar mērķi intensificēt sialonu saķepšanas procesu un, izmantojot lielus temperatūras celšanas ātrumus un īsu saķepināšanas laiku, censties panākt kompaktā materiāla sīkgraudaināku struktūru, tika veikti pētījumi, paraugus saķepinot saules enerģijas krāsnī. Pētījumos izmantota jau iepriekšējā nodaļā pētītā plazmā sintezētā α -/ β - sialona kompozīcija A10. Iegūtie rezultāti attēloti 3.3.2. un 3.3.3. tabulās.

Salīdzinājumā ar $\text{Si}_3\text{N}_4 - 6 \text{Y}_2\text{O}_3 - 3 \text{Al}_2\text{O}_3$ nanokompozītu, kam saķepināšanas temperatūra 1600 °C nav pietiekama pilnīgai saķepināšanai (skat. 3.1.1. tab.), α -/ β - sialona nanopulveru saķepšana notiek ievērojami zemākās temperatūrās un 95% relatīvo blīvumu sasniedz jau 1600 °C temperatūrā (3.3.2. tab.).

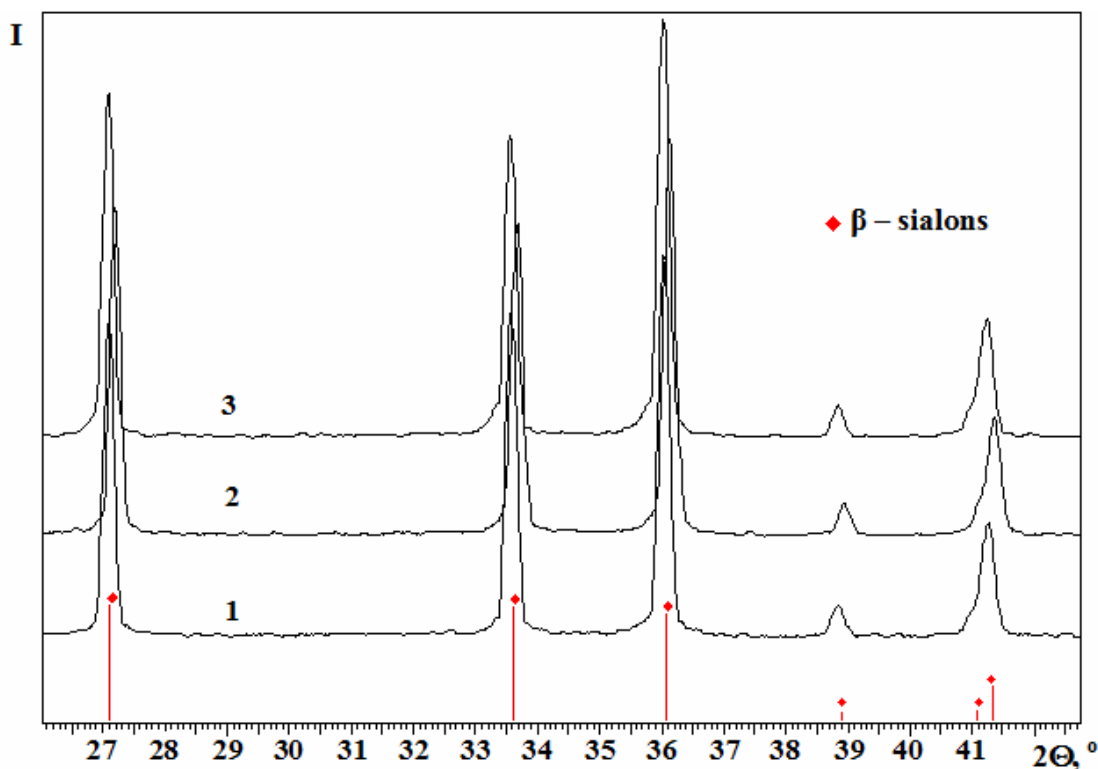
3.3.2. tabula

Sialona parauga relatīvais blīvums atkarībā no saķepināšanas parametriem
(presēta parauga sākuma blīvums 40,8 %)

Temperatūras celšanas ātrums, °C/min / izotermiskās izturēšanas laiks, min	1600 °C	1700 °C	1750 °C
180 / 10	93,3	97,7	95,4
180 / 30	-	-	95,9
180 / 60	95,7	95,7	96,1
30 / 60	-	-	95,2

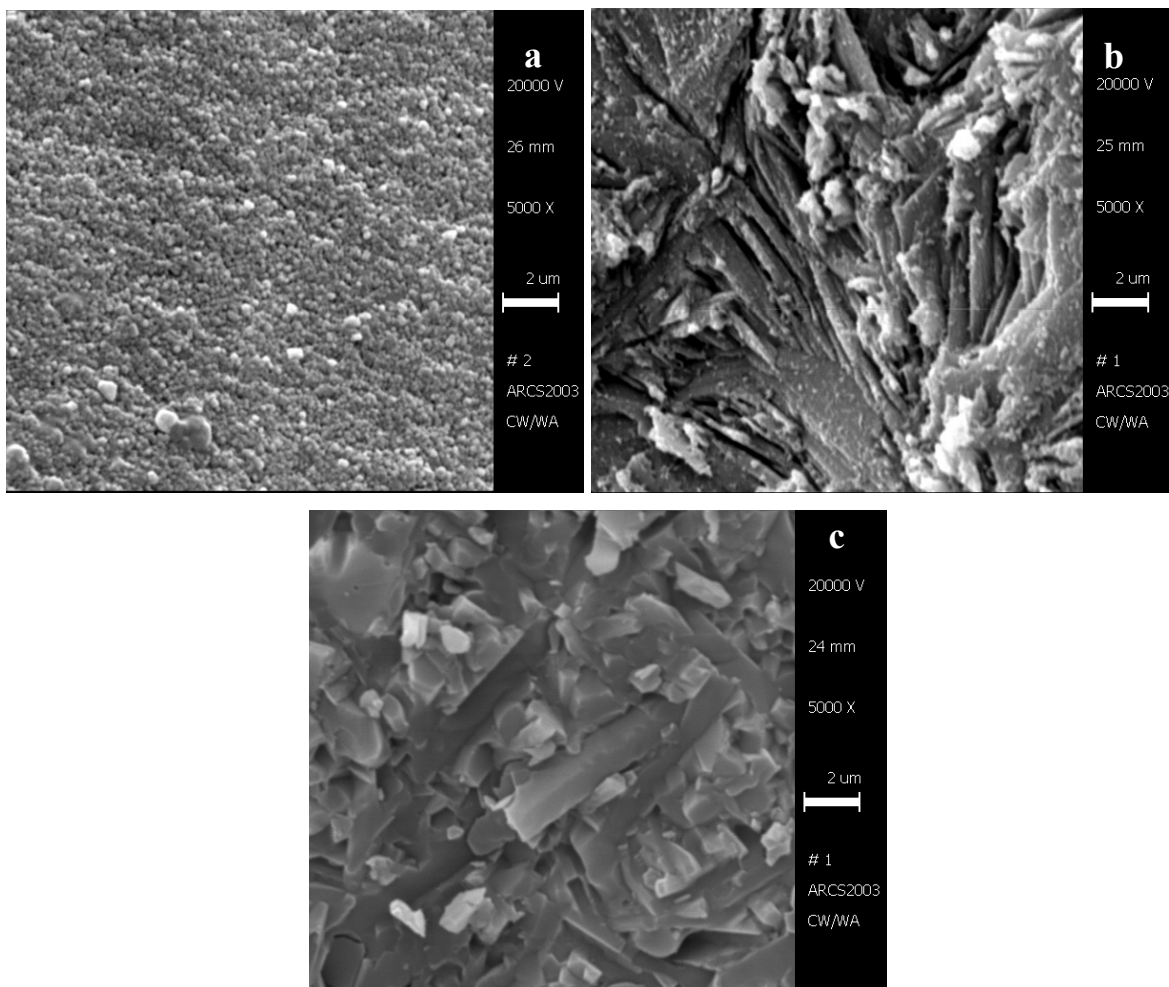
Vienīgā konstatētā fāze pētītajā temperatūru intervālā bija β - sialons (3.3.8. att.). 1700 °C temperatūrā iegūtā materiāla mikrostruktūra ir sīkgraudaina, sfēriskas formas ar graudu izmēru 100–500 nm (3.3.9. att.). 1750 °C (temperatūras celšanas ātrums 30 °C/min,

izotermiskās izturēšanas laiks 60 minūtes – apstākļi līdzīgi, kā saķepināšanai krāsnī) temperatūrā iegūtā materiāla mikrostruktūra ir izteikti adatveida (3.3.9.b att.), tomēr tā būtiski atšķiras no mikrostruktūras materiālam, kas iegūts saķepinot parastā krāsnī vai ar karsto presēšanu (3.3.9.c att.), kam ir raksturīga adatveida β -sialona kristālu struktūra.



3.3.8. att. 1600 (1), 1700 (2) un 1750 °C (3) temperatūrās saķepinātā
A10 sastāva sialona fāžu sastāvs

Paraugu mehāniskās īpašības šajos eksperimentos galvenokārt ir atkarīgas no to blīvuma, kas pētītajā temperatūru intervālā ir samērā augsts visiem sialona paraugiem. Blīvums šiem paraugiem praktiski nav atkarīgs ne no temperatūras celšanas ātruma, ne saķepināšanas ilguma, tādēļ cietība ir augsta visiem paraugiem (3.3.3. tab.). Stigrības koeficienta pieaugumu, pieaugot saķepināšanas temperatūrai, var izskaidrot, tāpat, kā silīcija nitrīda gadījumā, ar izstieptu (adatveida) kristālu veidošanos temperatūrās virs 1700 °C.



3.3.9. att. 1700 °C (temperatūras celšanas ātrums 180 °C/min, izotermiskās izturēšanas laiks 60 minūtes) (a) un 1750 °C (temperatūras celšanas ātrums 30 °C/min, izotermiskās izturēšanas laiks 60 minūtes) (b) temperatūrā saķepinātu un 1850 °C (c) temperatūrā karsti presētu (temperatūras celšanas ātrums 10 °C/min, izotermiskās izturēšanas laiks 120 minūtes) **A10** sialona paraugu mikrostruktūra

Lielā temperatūru gradienta dēļ saules enerģijas krāsnī grūti iegūt liela izmēra paraugus, tādēļ nav noteikta paraugu lieces izturība, bet ir zināms, ka adatveida kristālu veidošanās būtiski paaugstina lieces izturību [135, 136] (skat. arī **3.1.5.** tab.).

Sialona paraugu mehāniskās īpašības atkarībā no saķepināšanas parametriem

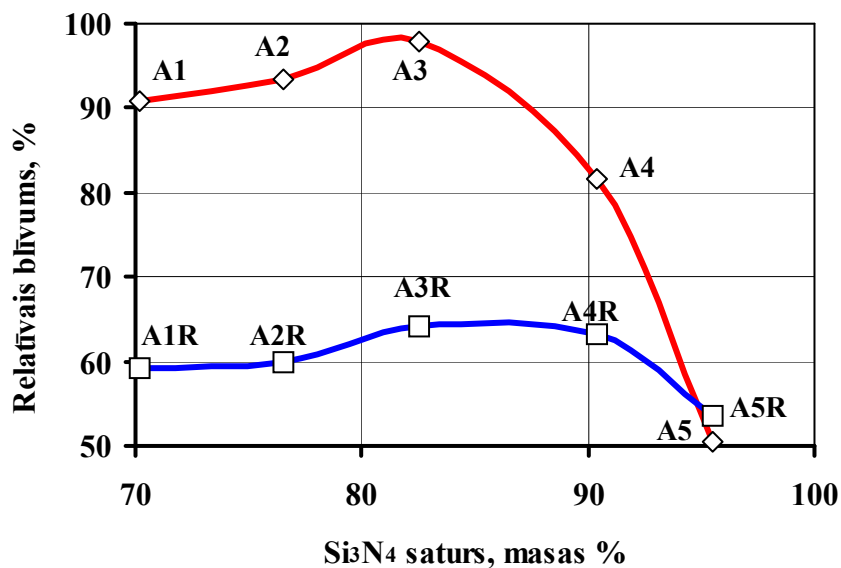
Temperatūras celšanas ātrums, °C/min / izotermiskās izturēšanas laiks, min	1600°C		1700°C		1750°C	
	HV ₁ , GPa	K _{1c} , MPa.m ^{1/2}	HV ₁ , GPa	K _{1c} , MPa.m ^{1/2}	HV ₁ , GPa	K _{1c} , MPa.m ^{1/2}
180 / 10	15,3±0,3	-	16,8±0,5	5,1	16,9±0,3	6,2
180 / 30	-	-	-	-	17,9±0,4	-
180 / 60	16,6±0,7	4,8	16,8±0,7	-	18,2±0,5	7,2
30 / 60	-	-	-	-	17,5±0,4	7,4

3.3.3. No dažāda sastāva nanopulveriem iegūtu sialonu kompaktēšanas pētījumi, izmantojot bezspiediena saķepināšanu

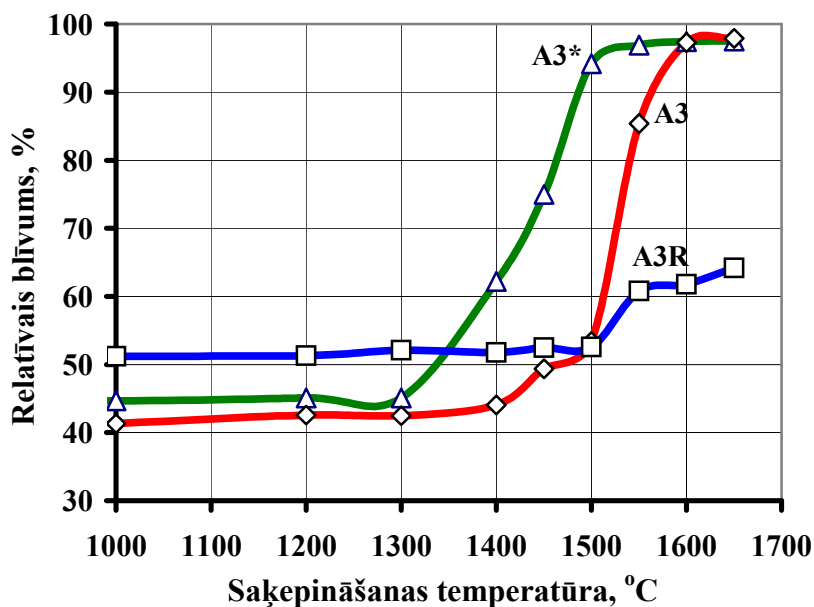
Šajā nodaļā apkopoti dažādu sastāvu α -/ β - sialonu un α - sialonu komplekso pētījumu rezultāti, izmantojot bezspiediena saķepināšanas paņēmieni. Paraugi (ar apzīmējumu „A”) (2.9.a att.) izvēlēti gan α - sialonu eksistences apgabalā (kā pa līniju Si₃N₄ – (9AlN·1Y₂O₃) (paraugi **A1** ... **A3**), tā arī ar Al₂O₃ bagātākā apgabalā (paraugi **A6** ... **A9**)), gan tuvu tam (α -/ β - sialonu apgabalā) (paraugi **A4**, **A5**, **A10**).

Sastāvu robežās pa līniju Si₃N₄ - 9AlN·1Y₂O₃ paraugu saķepšanas spēja ir atkarīga no to sastāva: paraugiem no **A1** līdz **A3** tā pieaug, bet strauji samazinās, krītoties saķepināšanas piedevu daudzumam (paraugi **A4** un **A5**) (3.3.10. att.). Paraugi **A2** un **A3** sasniedz maksimālo blīvumu. Paaugs **A3** maksimālo blīvumu sasniedz jau 1600 °C, bet tāda paša sastāva maisījums no Si₃N₄-AlN un Y₂O₃ nanopulveriem (paraugs **A3***) saķep daudz zemākā temperatūrā - 1500-1550 °C (3.3.11. att.). Šī parauga saķepšana atšķirībā no **A3** sākas jau no 1300 °C un pieaug līdz 1500 °C, sasniedzot 97% blīvumu. Līdzīga parādība (zemāka saķepšanas temperatūra, izmantojot Si₃N₄-AlN kompozīciju Si₃N₄ un AlN nanopulveru vietā) ir novērota arī citu sastāvu sialoniem (skat. B sērijas paraugus).

Daudzu citu sastāvu α -sialonu un α -/ β -sialonu saķepšana notiek tikpat ātri un tādās pašās temperatūrās (līdz 1600 °C) kā tas ir **A2** un **A3** paraugu gadījumā (3.3.12. att.).



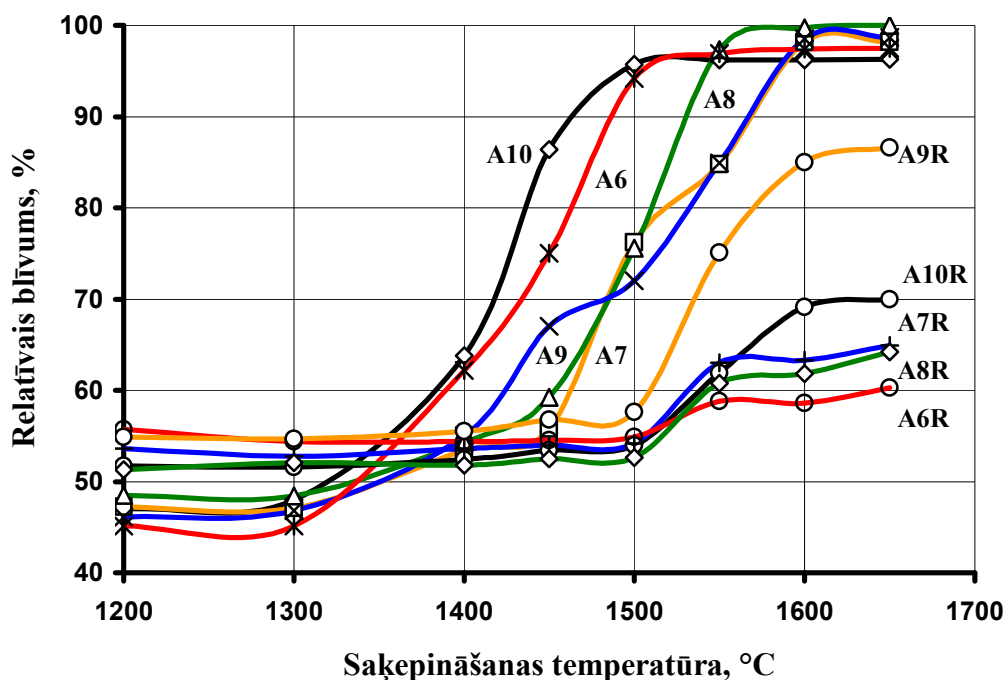
3.3.10. att. 1650 °C temperatūrā saķepināto sialonu paraugu A1 - A5 blīvums atkarībā no to sastāva



3.3.11. att. Parauga A3 relatīvā blīvuma izmaiņas saķepināšanas gaitā

3.3.12. attēls rāda relatīvā blīvuma izmaiņas dažāda sastāva sialonu materiāliem saķepšanas gaitā. Ir acīm redzams, ka paraugi no nanopulveriem saķep daudz vieglāk un zemākās temperatūrās, salīdzinot ar tā paša sastāva no rūpnieciskiem pulveriem iegūtiem sialoniem. Visi pētītie nanopulveru paraugi uzrāda līdzīgu, gandrīz nemainīgu blīvumu līdz pat 1300 °C, bet rūpniecisko pulveru paraugi - līdz 1500 °C. No nanopulveriem gatavoto

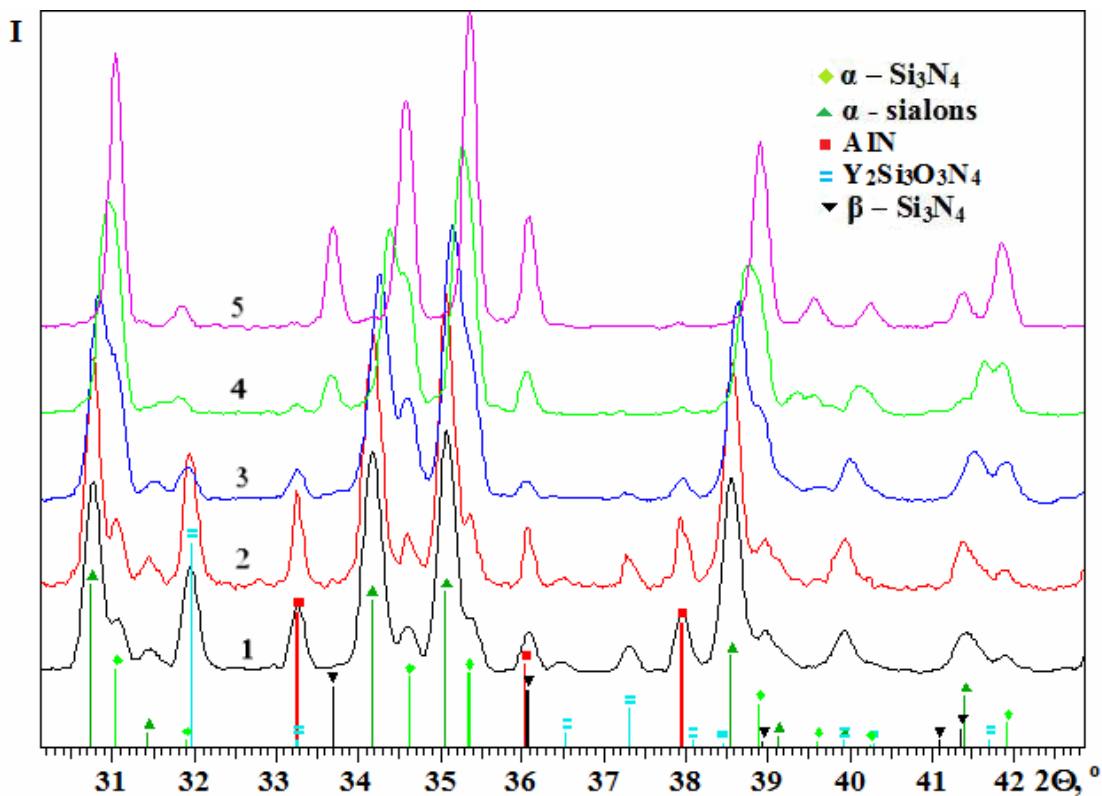
paraugu saķepšanas process norit līdz 1550-1600 °C, un augstākās temperatūrās blīvuma pieaugums praktiski vairs nenotiek. No rūpnieciskiem pulveriem iegūtie paraugi pilnībā nesāķep līdz pat 1650 °C – šajā temperatūrā saķepināto paraugu blīvums sasniedz tikai 60-85 % no teorētiskā.



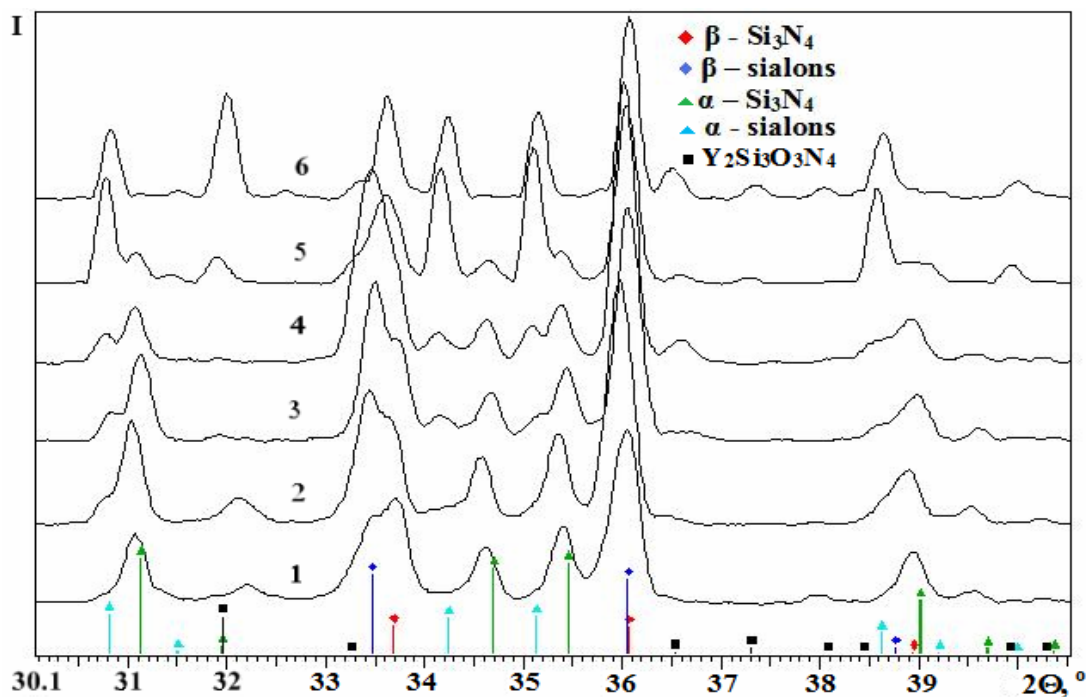
3.3.12. att. A6 – A10 sastāvu relatīvā blīvuma izmaiņas saķepināšanas gaitā

Fāžu veidošanās saķepšanas gaitā rūpnieciskiem un nanopulveriem ir atšķirīga. Rūpnieciskiem pulveriem α -sialoni veidojas tieši no α - Si_3N_4 , sākot no 1450 °C, bet pilnībā pāreja no α - Si_3N_4 uz α -sialonu vēl nav beigusies temperatūrās līdz 1650 °C (skat. 3.3.2. un 3.3.4. att.). Paraugos var konstatēt arī β - Si_3N_4 un neliels daudzums AlN , $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ ($\text{Si}_3\text{N}_4 \cdot \text{Y}_2\text{O}_3$) fāzes (3.3.13. att.).

Nanopulveriem fāžu pārejas notiek atšķirīgi (skat. paraugu A3 3.3.14. att. un paraugu A10 3.3.3. att.): sākot no 1400 °C, vispirms no amorfā Si_3N_4 kristalizējas α - un β - Si_3N_4 fāzes (attiecībā apmēram 1 : 1), bet, temperatūrai pieaugot, no 1400-1450 °C sāk veidoties β -sialons un tas kļūst par galveno fāzi temperatūrās ap 1500 °C. 1500-1550 °C augstās temperatūrās sāk veidoties α -sialons un tā daudzums pieaug līdz ar temperatūras pieaugumu (līdzīgi, kā paraugā A10; 3.3.2. un 3.3.3. att.). 1650 °C temperatūrā pastāv abas sialonu (α - un β -) fāzes, kā arī neliels daudzums $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$.



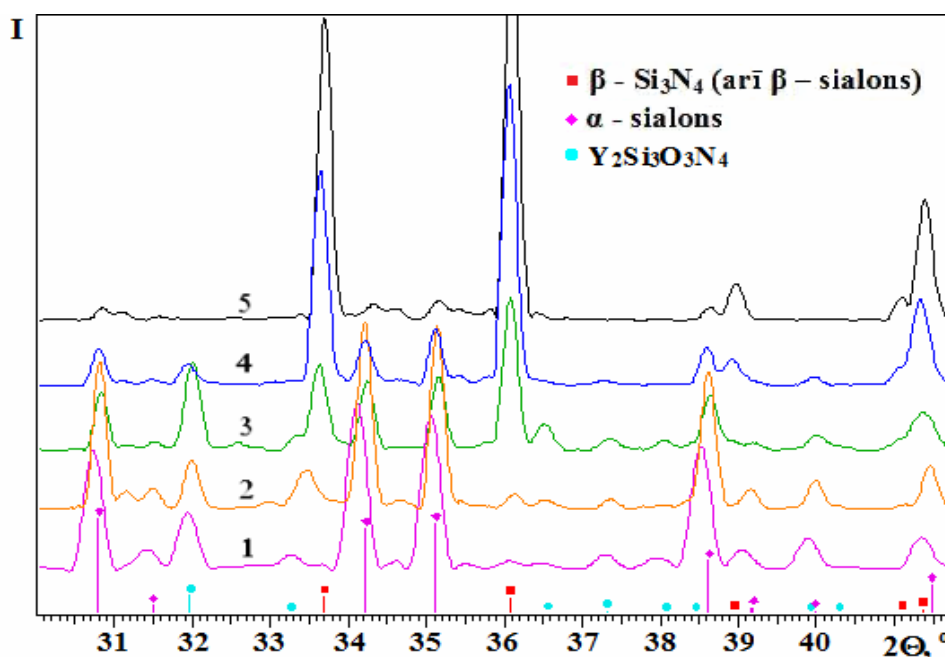
3.3.13. att. 1650 °C no rūpnieciskiem pulveriem saķepinātu dažāda sastāva sialonu fāžu sastāvs: 1 - A1R, 2 - A2R, 3 - A3R, 4 - A4R un 5 - A5R



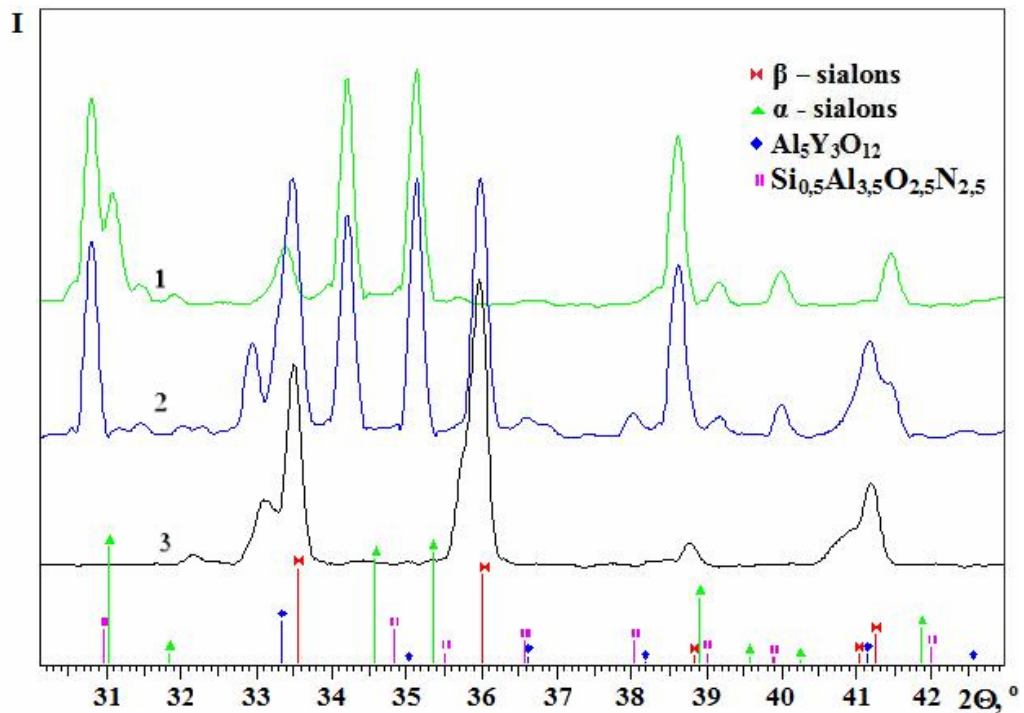
3.3.14. att. A3 sērijas parauga fāžu sastāva izmaiņas atkarībā no saķepināšanas temperatūras: 1300 (1); 1400 (2); 1450 (3); 1500 (4); 1550 (5) un 1650 (6) °C

1650 °C temperatūrā saķepinātās keramikas fāžu sastāvs ir atkarīgs no tās ķīmiskā sastāva. No rūpnieciskiem pulveriem 1650 °C temperatūrā iegūto paraugu sastāvi rindā **A1R-A3R** satur galvenokārt α -sialona fāzi un nelielu daudzumu α - Si_3N_4 , AlN un $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ fāzes (**3.3.13.** att.). Sākot ar **A3R** un turpinot virzīties sastāvu ar lielāku Si_3N_4 saturu virzienā, pieaug β - Si_3N_4 fāzes daudzums. Paraugs **A4R** sastāv no α - un β - Si_3N_4 un α -sialona, bet **A5R** – tikai no α - un β - Si_3N_4 . Sekojot fāžu izmaiņu dinamikai, var secināt, ka α -sialona daudzumam vajadzētu palielināties, paaugstinot saķepināšanas temperatūru.

1650 °C augstā temperatūrā saķepināto nanopulveru fāžu sastāvs ir atkarīgs no Si_3N_4 satura (**3.3.15.** att.). Paraugi **A1...A2** sastāv no α -sialona, bet, palielinoties Si_3N_4 saturam (**A3...A5**), palielinās β -sialona daudzums un tas kļūst par galveno fāzi paraugos **A4 un A5**. Šajās temperatūrās visās kompozīcijās ir novērojama arī $\text{Y}_2\text{Si}_3\text{O}_3\text{N}_4$ fāze. Arī pārējo šajā temperatūrā saķepināto sialonu paraugu fāžu sastāvs mainās atkarībā no to sākotnējā ķīmiskā sastāva un satur vai nu pārsvarā β -sialonu (sastāvs **A10**) (**3.3.16.** att.), vai α - un β -sialonu maisījumu (paraugi **A7, A8, A9**), vai tikai α -sialonu (sastāvs **A6**). Kā redzams, 1650 °C temperatūra ir par zemu, lai α - vai α -/ β - sialonu fāžu veidošanās notiktu saskaņā ar fāžu diagrammu. Nepilnīga fāžu pāreja “A” sērijas paraugos daļēji ir saistīta arī ar palielināto skābekļa saturu nanopulveros, salīdzinājumā ar rūpnieciskajiem pulveriem, kā dēļ sialonu sastāvs pilnībā neatbilst formulai $\text{Y}_{m/3}\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$.



3.3.15. att. 1650 °C saķepināto **A1** (1), **A2** (2), **A3** (3), **A4** (4) un **A5** (5) sialonu paraugu fāžu sastāvs

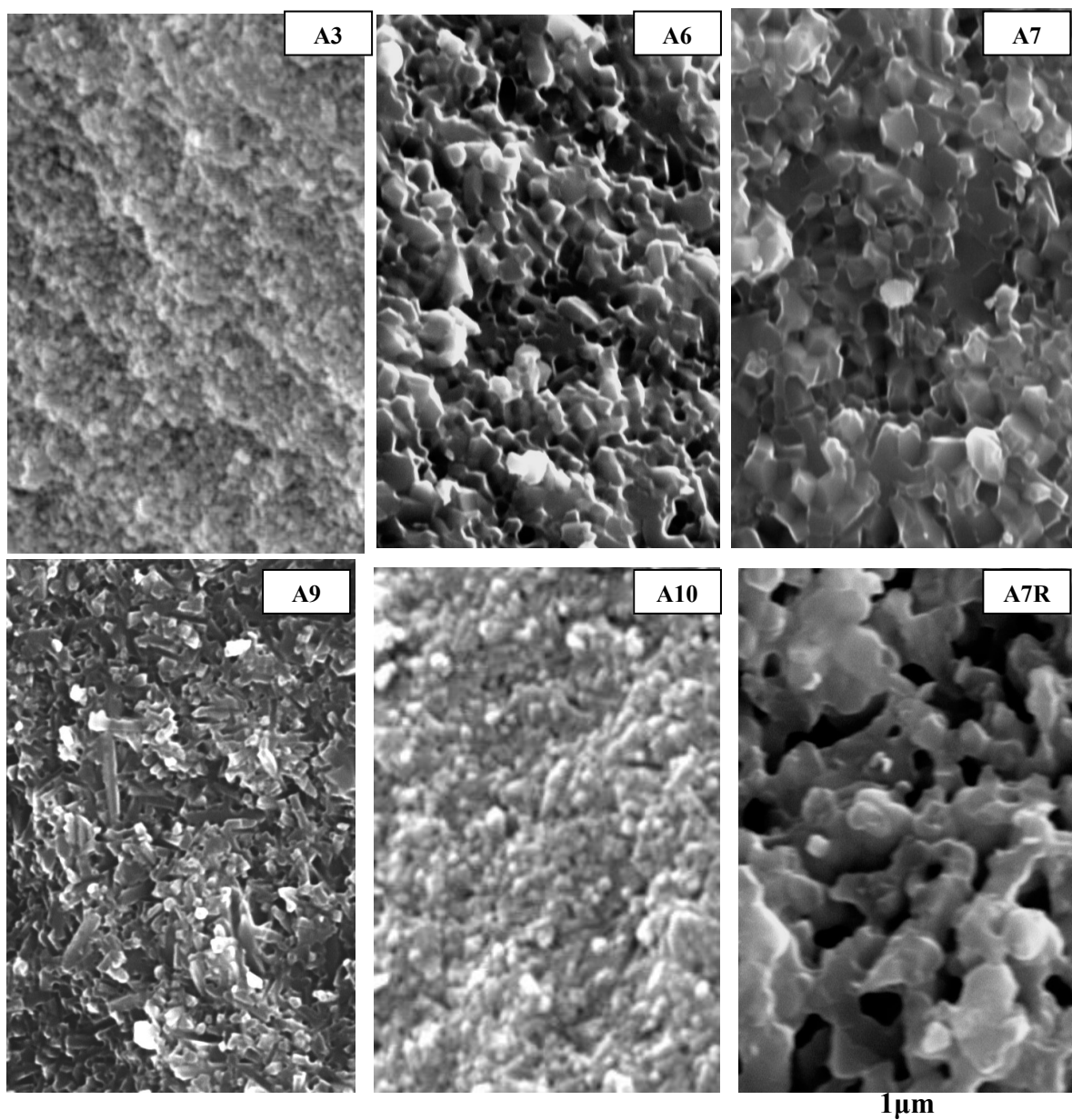


3.3.16. att. 1650 °C saķepināto A6 (1), A8 (2) un A10 (3) sialonu paraugu fāžu sastāvs

Paraugu mikrostruktūra ir atkarīga no to ķīmiskā sastāva. No nanopulveriem 1650 °C iegūto materiālu kristalītu izmēri (gan α -, gan β -sialonam) ir ~ 100 nm. Tiem paraugiem, kas iegūti no nanopulveriem temperatūrās līdz 1600 °C, graudu izmēri mainās nedaudz un tie ir 200 – 300 nm diapazonā. Arī 1650 °C saķepināto paraugu graudu izmēri ievērojami nemainās, izņemot paraugu A7, kam graudu izmēri mazliet palielinās (3.3.17. att.). Ievērojama adatveida kristālu veidošanās (paraugi A8, A10 un, jo īpaši, A9) sākas temperatūrās ap 1600-1650 °C. Vidējais adatveida kristālu diametrs ir ap 200 nm un garums - līdz 2 μ m. No rūpnieciskiem pulveriem 1650 °C saķepinātu paraugu mikrostruktūra ir poraina, un graudu izmēri ir 0,5 - 1,0 μ m diapazonā.

Materiālu īpašības mainās proporcionāli materiāla blīvumam un ir atkarīgas arī no ķīmiskā un fāžu sastāva, graudu izmēriem un formas. Kā redzams 3.3.18. un 3.3.19. attēlos, saķepināto materiālu cietība ir tieši saistīta ar to blīvumu. Piemēram, paraugiem, kas iegūti no A3 sastāva nanopulveriem ir visaugstākā cietība rindā A1 – A5 (3.3.18. att.). No nanopulveriem iegūto paraugu Vikersa cietība HV₅ ir 18 - 23 GPa diapazonā (3.3.19. att.). Maksimālā cietība (HV₅ = 18 - 22 GPa) ir paraugiem, kuri saķepināti 1600-1650 °C temperatūrās. Visaugstākā cietība piemīt paraugam A7, kuram ir vismazāk adatveida kristālu.

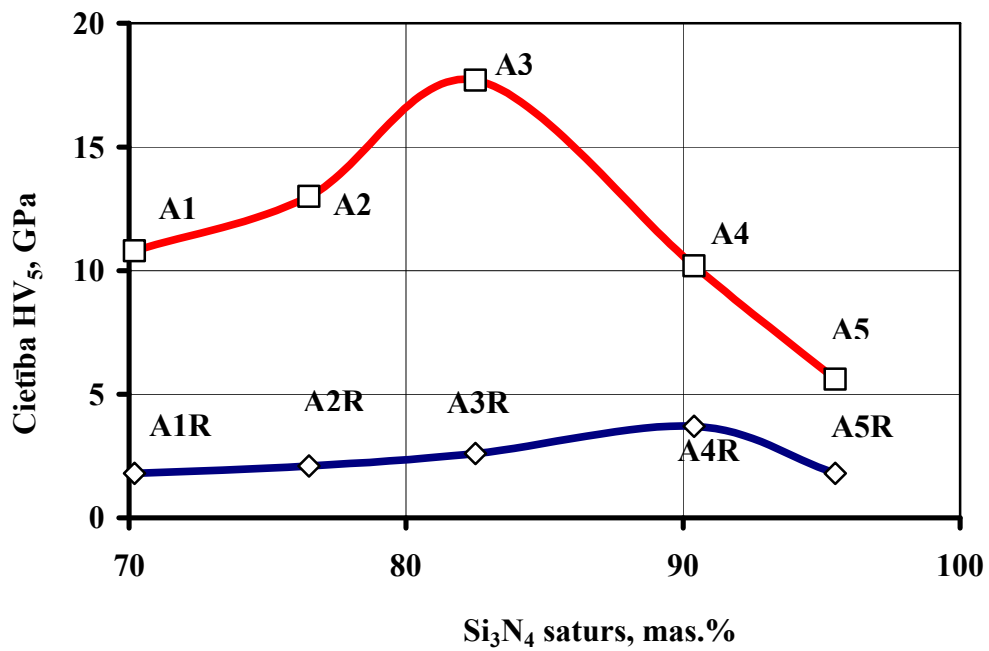
No nanopulveriem iegūtajiem **A3** un **A3*** paraugiem Vikersa cietība HV_1 noteikta 17,5 – 18,5 GPa diapazonā (**3.3.20.** att.).



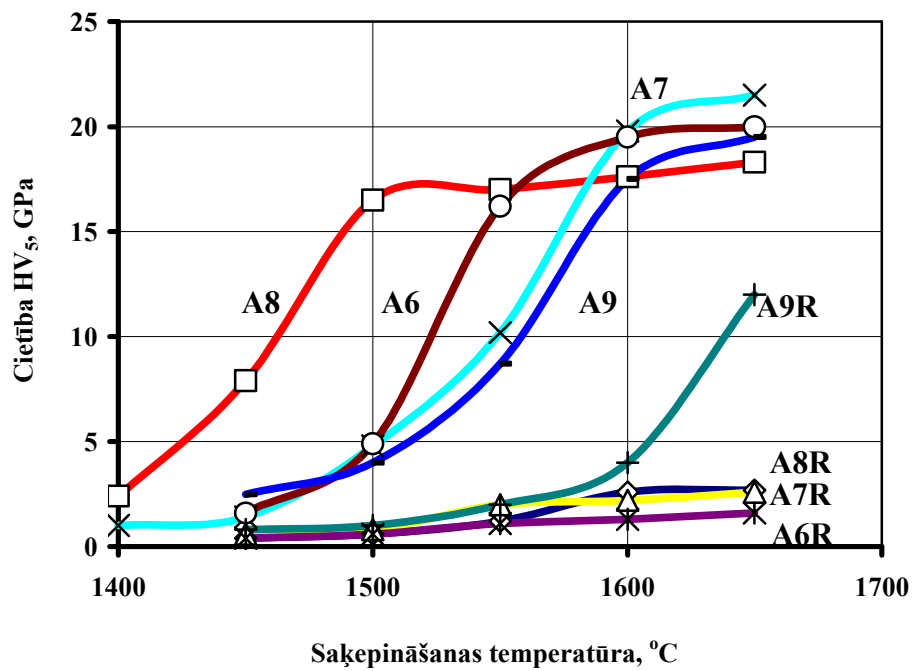
3.3.17. att. 1650 °C temperatūrā saņemto sialonu mikrostruktūra (palielinājums 20000x)

Arī divfāzu (α - + β - sialons) paraugu cietība mainās proporcionāli to blīvumam, un no nanopulvera iegūtais **A10** paraugs sasniedz maksimālo cietību ($HV_1 = 17,5 - 18,5$ GPa), saņemot jau 1500-1550 °C temperatūrā (skat. **3.3.5.** att.).

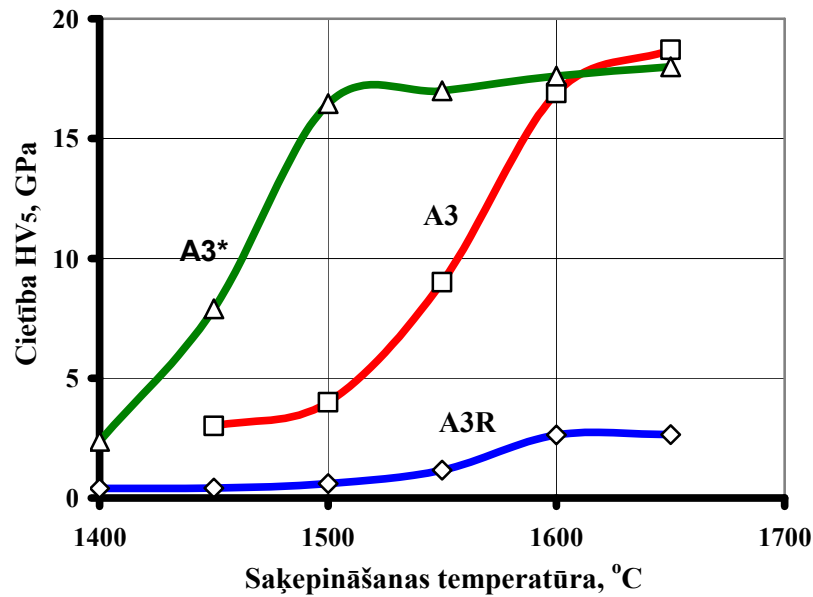
Materiāliem, kas iegūti no rūpnieciskajiem pulveriem, ir zems blīvums un to cietība ir neliela ($HV_5 = 2 - 3$ GPa). Vienīgi **A9R** paraugs ir blīvāks un ar lielāku cietību (**3.3.19.** att.).



3.3.18. att. Sialonu paraugu cietība atkarībā no to sastāva ($T_{\text{saķepš.}}=1650\text{ }^{\circ}\text{C}$)



3.3.19. att. Sialonu paraugu cietība atkarībā no saķepināšanas temperatūras un sastāva



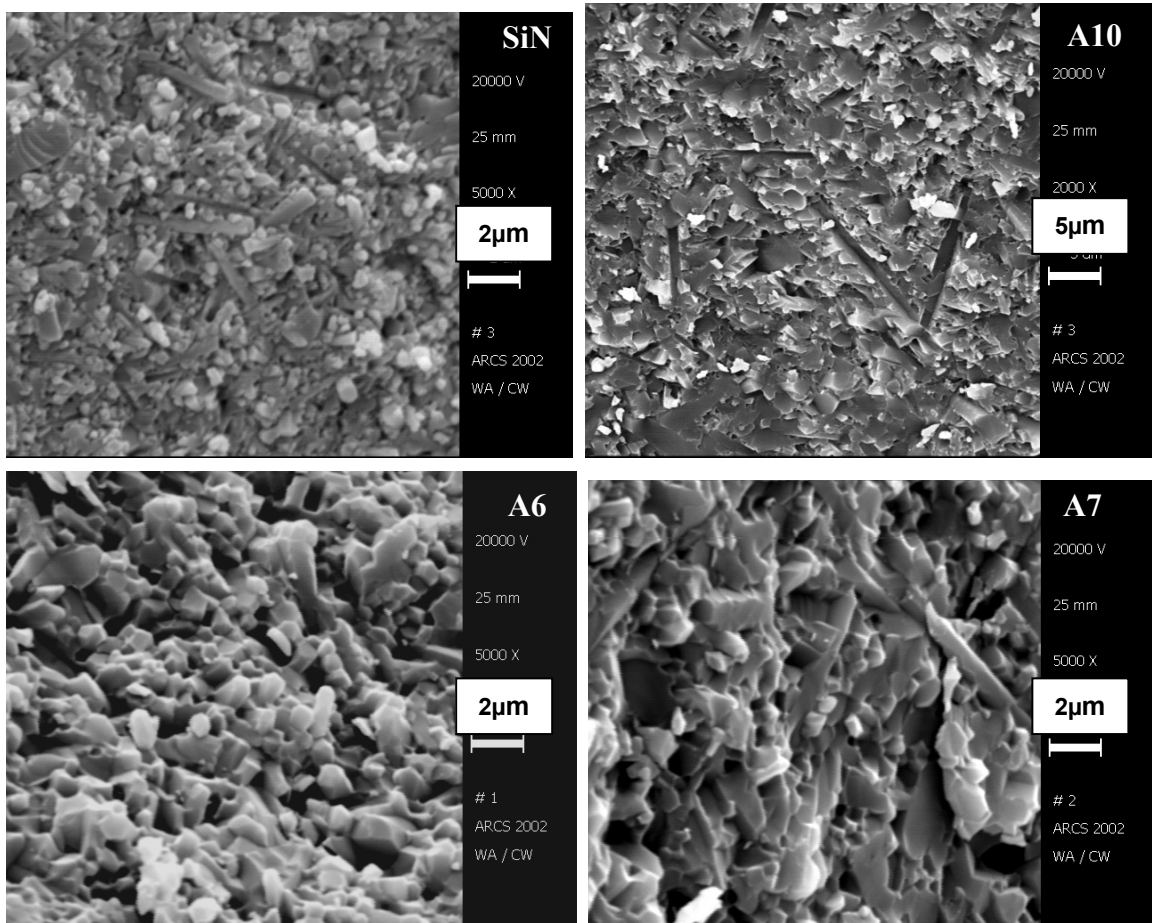
3.3.20. att. Sialonu paraugu cietība atkarībā no saķepināšanas temperatūras A3 sērijas paraugiem

3.3.4. Sialonu kompaktēšana ar karstās presēšanas paņēmieni

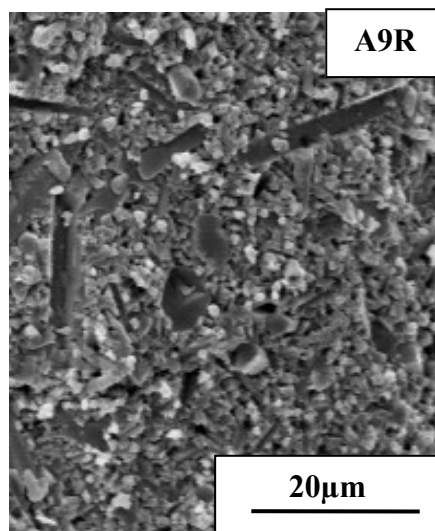
Tāpat kā citu Si_3N_4 saturošu savienojumu, arī sialonu parastā bezspiediena saķepināšana no tradicionāliem rūpnieciskiem pulveriem neļauj sasniegt maksimālo materiāla blīvumu un labākās īpašības. Tādēļ arī sialonu gadījumā bieži izmanto kompaktēšanas paņēmienus, kas ļauj pielietot augstākas saķepināšanas temperatūras, nesagraujot pašu savienojumu – saķepināšanu paaugstināta spiediena slāpekļa atmosfērā vai karsto presēšanu.

Šajā nodaļā ir aplūkoti dažāda sastāva no nanopulveriem veidotu sialonu kompaktēšanas rezultāti, izmantojot karstās presēšanas paņēmieni, kā arī salīdzināti ar rezultātiem, kas iegūti līdzīgos apstākļos no rūpnieciskiem pulveriem.

Pētījumi veikti ar sialonu paraugiem A6, A7, A9, A10 un A9R, kas gatavots no rūpnieciskiem pulveriem (3.3.1a. tab.). Iegūtie rezultāti salīdzināti ar iepriekšējos pētījumos iegūtajiem $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-6Y}_2\text{O}_3\text{-3Al}_2\text{O}_3$ (apzīmējums SiN) parauga parametriem (nod.3.1.).



3.3.21. att. 1800 °C temperatūrā karsti presēto paraugu mikrostruktūra
(sastāvi 3.3.1a. tabulā)



3.3.22. att. 1910 °C temperatūrā no rūpnieciskiem pulveriem
karsti presētā parauga mikrostruktūra

Kā redzams **3.3.21.** un **3.3.22.** attēlos, sialonu materiālu mikrostruktūra ir atkarīga no ķīmiskā sastāva: β -silīcija nitrīdam un β -sialonam ir tipiska adatveida struktūra. Tāpēc šim materiālam ir augsta lieces izturība (**3.3.4.** tabula), turklāt arī augstās temperatūrās. Atkarībā no sastāva, α -sialoniem var būt atšķirīga materiāla struktūra, taču adatveida kristālu ir mazāk un tāpēc arī lieces izturība ir mazāka, turpretim cietība ir ievērojami augstāka kā silīcija nitrīda materiāliem (salīdzinājumam paraugs **SiN**). Ar karsto presēšanu iegūto materiālu graudi ir relatīvi lieli (0,5 - 1,0 μm), bet adatveida kristālu garums atsevišķiem sastāviem ir līdz 5 - 10 μm (tie ir garāki nekā līdzīga sastāva sialonu materiāliem, kas iegūti, saķepinot temperatūrās līdz 1700 °C [137]).

3.3.4. tabula

Ar karsto presēšanu (N_2 , 2 h) iegūtās sialonu keramikas īpašības

Paraugs	T, °C	ρ , g/cm ³	P _{val.} , %	HV ₁ , GPa	σ_{20} , MPa	E ₂₀ , GPa	σ_{1000} , MPa	E ₁₀₀₀ , GPa	K _{1c} , MPa·m ^{1/2}
SiN	1800	3,17	0,2	17,0±0,2	590±40	235±5	554	135	4,4±0,2
	1850	3,27	0	16,8±0,5	1150±160	312±7	-	-	-
A10	1800	3,20	0,6	20,0±0,7	715±15	215±15	-	-	-
	1910	3,22	0	17,6±0,5	760±10	335±15	755	181	-
A6	1800	3,33	0,1	21,9±0,5	345±20	244±14	-	-	-
	1910	3,31	0	20,8±0,7	520±15	342±23	-	-	5,5±0,3
A7	1800	3,26	0,2	21,1±0,8	535±25	247±12	221	140	-
	1910	3,26	0	20,2±0,5	620±30	331±3	-	-	4,0±0,2
A9	1800	3,23	0,2	20,4±2,5	525±30	-	-	-	-
	1910	3,28	0	20,9±0,8	690±40	-	-	-	7,0±0,3
A9R	1910	3,30	0	20,8±0,7	700±70	248±10	-	-	7,1±0,3

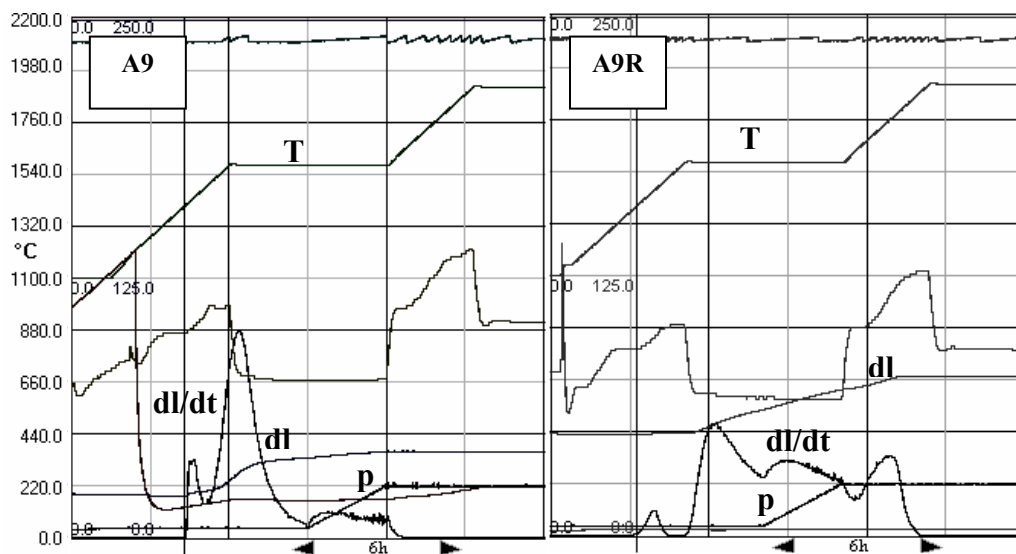
Palielinot karstās presēšanas temperatūru, adatveida struktūra kļūst izteiktāka un palielinās lieces izturība, bet samazinās cietība.

Pieaugot kompaktēšanas temperatūrai (piem., karstā presēšanā pie 1800 vai 1910 °C), α -sialona fāzes daudzums pieaug. Nepilnīga, salīdzinājumā ar rūpnieciskiem pulveriem, fāžu pāreja (α -sialona veidošanās) A sērijas paraugos notiek palielināta skābekļa satura dēļ nanopulveros.

Ievērojama adatveida kristālu rašanās sākas 1600 - 1650 °C temperatūrā. It sevišķi tas raksturīgs ar karsto presēšanu iegūtajiem paraugiem. Turklāt **A6** paraugā nav adatveida kristālu, bet **A7** paraugam šādu kristālu veidošanās jau ir raksturīga. Abos gadījumos materiāls sastāv tikai no α -sialona fāzes. Raksturīgāka adatveida kristālu veidošanās novērota **A9** paraugā, kur saglabājusies β -sialona fāze. Vidējais adatveida kristālu lielums ir apmēram 200 nm (šķērsgriezumā) un to garums ar karsto presēšanu iegūtajiem paraugiem – līdz pat 3 - 4 μ m.

No rūpnieciskiem pulveriem 1650 °C saķepinātie paraugi ir poraini un to graudu lielums ir apm. 0,5 - 1,0 μ m, bet paraugi, kas izgatavoti ar karsto presēšanu 1910 °C temperatūrā, ir blīvi un graudi tajos ir lielāki un adatveida kristālu garums sasniedz pat 20 μ m (**3.3.22. att.**).

Ar karsto presēšanu no nanopulveriem iegūtiem paraugiem kristālītu lielums (gan α -, gan β -sialona fāzei) nedaudz pārsniedz 100 nm.



3.3.23. att. Paraugu **A9** un **A9R** karstās presēšanas process

Materiālu īpašības mainās atkarībā no to blīvuma, fāžu sastāva, graudu lieluma un formas (**3.3.4. tab.**). Liecies izturība palielinās, palielinot saķepināšanas temperatūru, droši vien graudu lieluma un formas dēļ: paraugi ar izoaksiāliem graudiem ir cietāki, bet ar adatveida kristāliem – ar lielāku lieces izturību. Palielinoties adatveida kristālu daudzumam, palielinās arī stigrības koeficients.

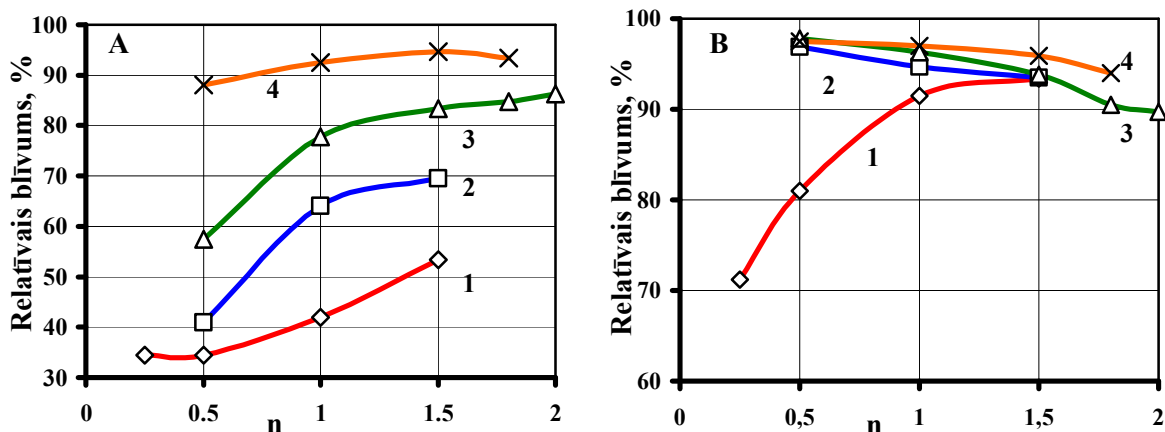
Kā redzams no karstās presēšanas sablīvēšanās procesa (**3.3.23. att.**, dl/dt), nanopulveru un rūpniecisko pulveru sablīvēšanās kinētika ievērojami atšķiras: nanopulveriem

nozīmīgāka ir kompaktēšanas iesākuma stadija (1430 - 1550 °C), kad blīvums palielinās graudu savstarpējās izslīdēšanas rezultātā.

3.3.4.1. Kompleksi B sērijas sialonu pētījumi ar bezspiediena un SPS kompaktēšanas paņēmieni

B sērijas sialonu paraugu izgatavošanai izmantoti Si_3N_4 -27%AlN, Si_3N_4 , Al_2O_3 un Y_2O_3 nanopulveri. Tie paši sastāvi izgatavoti arī no atsevišķu (Si_3N_4 , AlN, Al_2O_3 un Y_2O_3) nanopulveru maisījuma un apzīmēti ar papildus simbolu „b” (piem., B1b, B2b utt.).

Nodaļā 3.3.3. jau parādīts, ka, izmantojot Si_3N_4 -AlN nanokompozīciju, pazeminās sialonu saķepināšanas temperatūra. Pētījumu rezultāti rāda, ka dažu sastāvu sialoni saķep jau sākot ar 1430 °C, tomēr vairumam kompozīciju α - sialonu apgabalā saķepšanai ir nepieciešama temperatūra ap 1550 °C (3.3.5. tab., 3.3.24. att.). Novērojama kopīga likumsakarība: materiāla saķepšanas temperatūra pazeminās līdz ar koeficientu „m” un „n” palielināšanos sialonu sastāva raksturojošajā formulā. Šīs likumsakarības uzskatāmākai parādīšanai 3.3.5. tabulā ar sarkanu krāsu iezīmēti sastāvi, kuru blīvums pārsniedz 90%.



3.3.24. att. B sērijas sialonu materiālu blīvuma atkarība no to sastāva dažādās saķepināšanas temperatūrās, ja „m” = 0,5 (1); 0,8 (2); 1,0 (3) un 1,5 (4): A – 1430 °C, B – 1620 °C

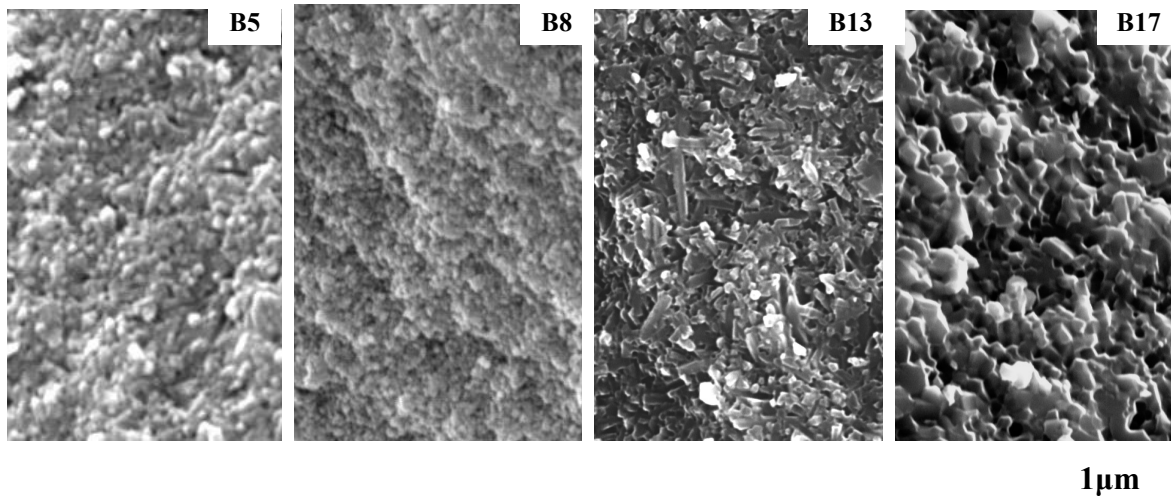
3.3.5. tabula

Ar bezspiediena saķepināšanu iegūto paraugu raksturlielumi ($d_{\text{teor.}}=3,20$)

Nr.	m	n	1430 °C	1520 °C	1560 °C	1630 °C	1750 °C
			d, %	d, %	d, %	d, %	d, %
B1	0,5	0,25	48,2	52,8	69,1	79,8	90,3
B2		0,5	54,9	61,6	80,3	84,4	94,1
B3		1,0	62,2	79,1	88,8	92,5	95,7
B4		1,5	68,1	86,9	93,1	93,6	95,6
B5	0,8	0,5	41,1	80,6	89,7	96,9	97,8
B6		1,0	64,1	91,9	94,4	94,8	95,6
B7		1,5	67,7	92,5	94,1	90,9	89,8
B8	1,0	0,5	57,5	87,5	95,0	97,8	98,2
B9		1,0	77,9	92,8	95,3	96,4	95,6
B10		1,5	83,9	93,0	95,3	93,8	89,1
B11		1,8	84,9	94,1	94,4	89,2	81,9
B12		2,0	86,3	94,3	93,0	89,7	80,3
B13		1,5	0,75	90,6	96,4	98,8	97,5
B14	1,0		92,5	97,2	96,9	95,9	96,8
B15	1,5		94,7	98,3	97,6	95,9	91,0
B16	1,75		93,5	99,7	97,2	92,0	92,4
B17	2,0	1,0	97,9	99,6	98,7	95,6	95,4
B18		1,2	96,7	95,3	92,9	89,4	83,6

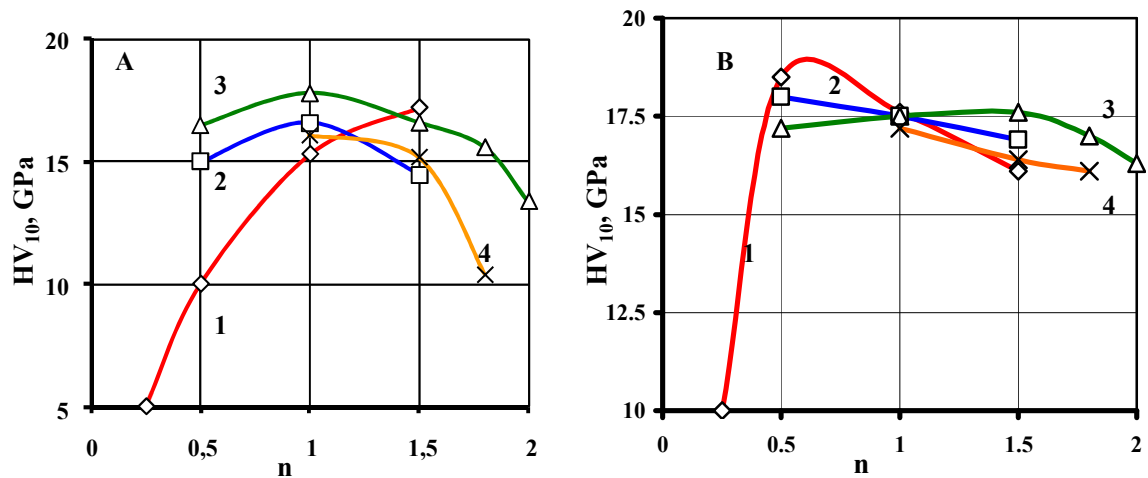
Pētīto paraugu fāžu sastāvs ir mainīgs un ir atkarīgs no koeficientiem „m” un „n” α -sialonu formulā. Paraugos, kas saķepināti 1700 °C, līdztekus β -sialonam ir novērotas arī α -sialona un cita sialona ($\text{SiAl}_5\text{O}_2\text{N}_5$) fāzes.

Paraugu mikrostruktūra ir relatīvi līdzīga (3.3.25. att.): graudi ir noapaļoti un uz to virsmas iespējama stikla fāzes klātbūtne. Paraugu graudu lielums mainās nenozīmīgi un ir 200 – 300 nm diapazonā. Atsevišķu sastāvu sialoniem ir novērojama adatveida formas graudu veidošanās (3.3.25. att., B13 paraugs).



3.3.25. att. B5, B8, B13 un B17 paraugu mikrostruktūra (saķepināti 1630 °C)

Materiāla cietība visā α - sialonu apgabalā ir relatīvi augsta (**3.3.6. tab.**, **3.3.26. att.**), un pārsniedz līdzīgos apstākļos iegūtu tādu silīcija nitrīda paraugu cietību, kam kā saķepināšanas piedevas pievienoti Y_2O_3 un Al_2O_3 .



3.3.26.att. Sialona materiālu cietības HV_{10} atkarība no to sastāva pie dažādām saķepināšanas temperatūrām, ja „m” = 0,5 (1); 0,8 (2); 1,0 (3) un 1,5 (4): A – 1620 °C; B – 1750 °C

3.3.6. tabula

Ar bezspiediena saķepināšanu iegūto sialonu paraugu cietība

No.	M	n	HV ₁₀ , Gpa				
			1520 °C	1560 °C	1630 °C	1700 °C	1750 °C
B1	0,5	0,25		9,6	10,2	14,8	15,2
B2		0,5		11,3	13,8	17,2	18,5
B3		1,0		15,3	16,4	16,2	17,6
B4		1,5		16,7	17,2	16,8	16,1
B5	0,8	0,5		15,4	16,1	18,8	18,1
B6		1,0		14,9	16,6	16,1	17,4
B7		1,5	14,2	14,7	15,5	15,8	16,5
B8	1,0	0,5	13,6	15,5	16,5	17,6	17,4
B9		1,0	14,5	15,4	17,8	16,9	17,5
B10		1,5	13,8	15,0	16,6	16,8	17,6
B11		1,8	13,3	16,0	16,1	16,6	17,2
B12		2,0	12,9	15,5	15,4	15,8	16,1
B13	1,5	0,75	14,2	14,0	15,5	15,6	16,2
B14		1,0	14,9	13,7	16,1	16,5	17,2
B15		1,5	15,3	14,3	15,7	16,1	16,4
B16		1,75	14,3	13,7	15,2	15,4	15,9
B17	2,0	1,0	14,1	15,2	16,3	16,2	15,7
B18		1,2	14,1	14,9	15,3	16,2	16,5

Salīdzinājumā blīvu tāda paša sastāva, bet no atsevišķiem nanokomponentiem (Si₃N₄, AlN, Al₂O₃ un Y₂O₃) iegūtu paraugu saķepināšanai nepieciešama augstāka temperatūra (**3.3.7. tabula**). Līdz ar to arī maksimālās cietību vērtības ir paraugiem, kas saķepināti augstākās temperatūrās.

Salīdzinot no Si₃N₄-27%AlN nanokompozīcijas (paraugi B1...B18) un atsevišķu Si₃N₄ un AlN nanopulveru maisījuma (paraugi B1b...B18b) iegūtos sialonu paraugus, var secināt, ka blīvu materiālu no nanokompozīcijas izgatavotiem paraugiem var iegūt zemākās temperatūrās. Šajās temperatūrās materiāli satur vairāk β- sialona fāzes, kam ir zemāka cietība

kā α - sialoniem. Toties paraugi, kas veidoti no atsevišķu Si_3N_4 un AlN nanopulveru maisījuma, satur stipri vairāk α - sialona fāzes (3.3.27. att.).

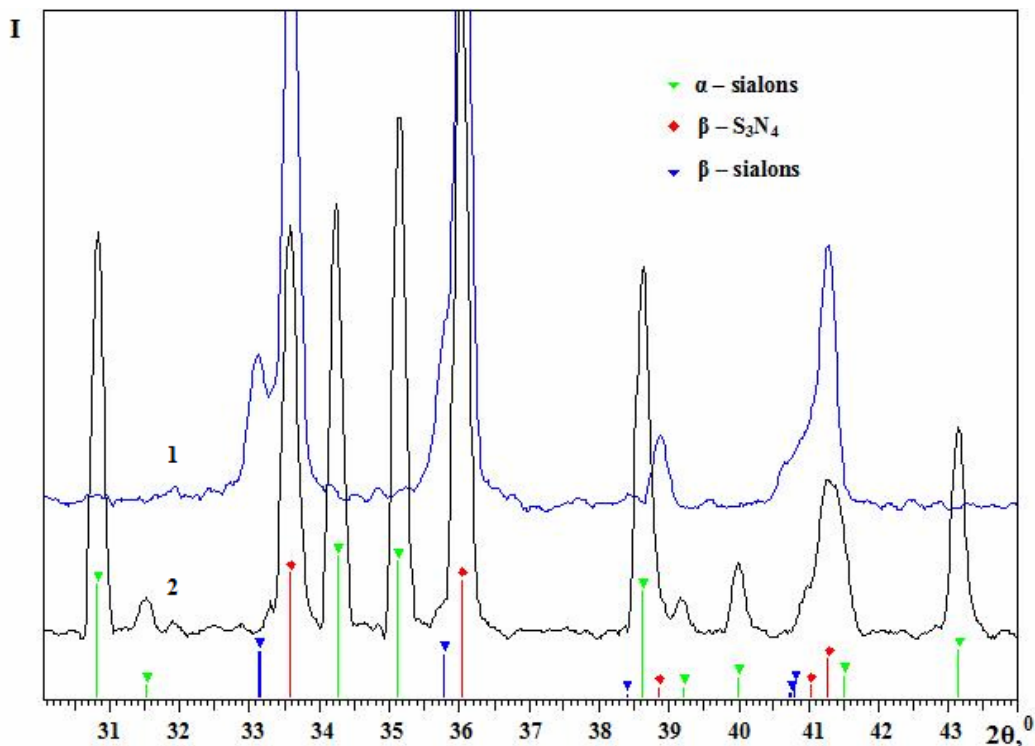
3.3.7. tabula

Ar bezspiediena saķepināšanu no atsevišķiem nanokomponentiem iegūto sialonu paraugu raksturojums (relatīvais blīvums d, % un cietība HV₁₀, GPa)

No.	m	n	1580 °C		1600 °C		1700 °C		1800 °C	
			d	HV	d	HV	d	HV	d	HV
B1b	0,5	0,25								
B2b		0,5	59,1	1,6	68,2	3,1	76,3	9,7	95,4	18,2
B3b		1,0	73,6	6,3	83,6	9,8	93,5	17,3	92,2	16,9
B4b		1,5								
B5b	0,8	0,5	74,8	6,1	84,2	9,7	94,2	19,0	93,3	18,2
B6b		1,0	87,0	10,5	93,0	15,9	96,4	19,4	95,1	18,5
B7b		1,5								
B8b	1,0	0,5	84,2	8,7	92,7	14,5	97,0	18,2	93,7	17,7
B9b		1,0	91,8	14,0	93,0	15,0	95,3	18,5	94,8	18,7
B10b		1,5	89,4	14,9	95,2	17,2	96,4	18,1	99,1	18,7
B11b		1,8	93,0	16,2	94,8	17,8	94,0	18,1	93,2	18,4
B12b		2,0								
B13b	1,5	0,75								
B14b		1,0	55,5	2,7	89,3	15,6	97,3	18,3	96,0	18,6
B15b		1,5	69,4	9,7	83,3	12,0	97,6	18,7	97,2	19,7
B16b		1,75								
B17b	2,0	1,0								
B18b		1,2								

Atšķirības materiālu saķepšanas procesā ir saistītas ar izmantoto nanopulveru veidošanās atšķirībām: iegūstot Si_3N_4 -AlN nanokompozīciju plazmā, virkne ķīmisko mijiedarbību jau ir notikušas šīs kompozīcijas ieguves laikā. Ir izveidojušās sialonu fāzes ar

zemāku kušanas temperatūru un mazāku viskozitāti (piem., $\text{Si}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_{1,2}\text{N}_{1,8}$). Tādēļ no Si_3N_4 - AlN nanokompozīcijas iegūto paraugu saķepšana notiek jau zemākā temperatūrā, kā no atsevišķiem nanokomponentiem iegūtiem paraugiem.



3.3.27. att. 1700 °C temperatūrā saķepinātu B5 sastāva sialonu fāžu sastāvs:

- 1 - izgatavots no Si_3N_4 -27% AlN nanokompozīcijas;
- 2 – izgatavots no Si_3N_4 un AlN nanopulveru maisījuma

SPS eksperimentu rezultāti ir apkopoti **3.3.8.** tabulā. Sarukuma sākuma temperatūra ir apzīmēta ar $T_{\text{sāk.}}$, bet sarukuma beigu temperatūra - ar T_{beigu} . Izmaiņas paraugu rentgena fāžu analīzes diagrammās, respektīvi, rentgenstaru difrakcijas maksimumu $\{hkl = 321\}$ nobīde virzienā no β - Si_3N_4 maksimuma uz β - sialona maksimumu ir apzīmēta ar “XRD nobīde”.

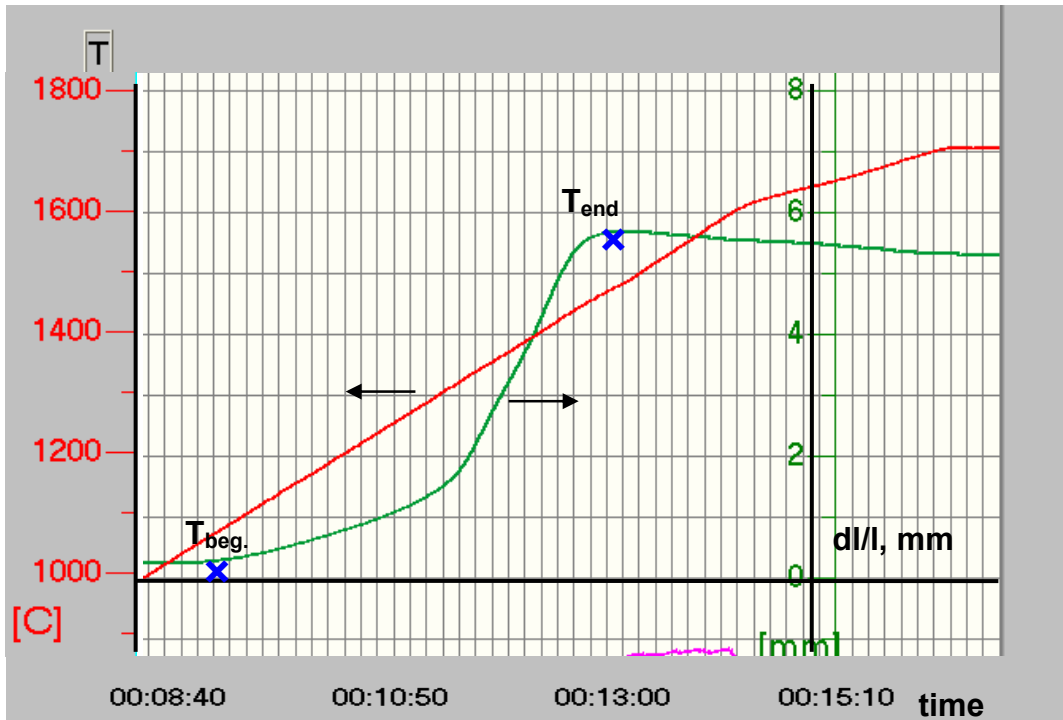
Kā izriet no **3.3.8.** tabulas, gan sarukuma sākuma temperatūra, gan beigu temperatūra samazinās, palielinoties saķepināšanas piedevu daudzumam kompozīcijā (palielinoties koeficientiem „m” un „n” α - sialonu formulā) un tuvojoties α - sialonu apgabalam. Gandrīz pilnīgi blīvi paraugi ir iegūti 1400-1500 °C (α - sialonu apgabals). Parauga sarukšanas gaita SPS procesa laikā attēlota **3.3.28.** attēlā.

Izmantojot SPS kompaktēšanas metodi, praktiski visas sialonu kompozīcijas sasniedz teorētisko blīvumu temperatūrās līdz 1550 °C. Vaļējā porainība visos gadījumos ir 0%.

Ar SPS paņēmienu saķepināto paraugu raksturlielumi

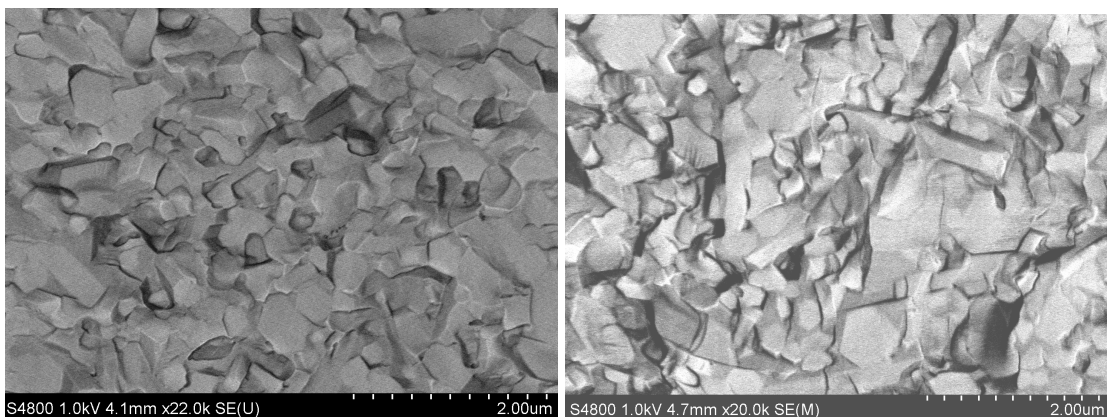
Nr.	T _{sāk.} [°C]	T _{beigu} [°C]	Blīvums [g/cm ³]	P _{vaļ.} [%]	HV ₅ [GPa]	K _{1c} [MPa.m ^{1/2}]	XRD nobīde 2Θ [°]
B1	1300	1600	3,16	0	16,6±0,7		0
B2	1200	1580	3,14	0	16,5±0,7		0,15
B3	1200	1550	3,16	0	16,1±0,8		0,20
B4	1200	1550	3,13	0	16,3±0,2		0,20
B5	1160	1490	3,15	0	15,6±0,5		0,05
B6	1150	1520	3,16	0	15,8±0,2	4,2±0,2	0,15
B7	1120	1480	3,16	0	15,6±0,7		0,25
B8	1200	1550	3,24	0	16,1±0,9		0,20
B9	1200	1560	3,15	0	15,9±0,3	5,7±0,3	0,25
B10	1100	1520	3,24	0	15,9±0,5		0,35
B11	1050	1480	3,14	0	16,7±0,5		0,40
B12	1050	1450	3,12	0	16,3±0,9		0,40
B13	1060	1500	3,21	0	16,6±0,6	6,4±0,3	0,30
B14	1070	1480	3,27	0	17,5±0,8		0,45
B15	1000	1430	3,19	0	15,5±0,7		0,40
B16	1000	1400	3,27	0	16,3±0,7		0,45
B17	1000	1420	3,34	0	16,9±0,7		0,45
B18	1000	1420	3,22	0	16,9±0,9		0,65

Saķepināto paraugu fāžu analīze liecina, ka izvēlētajos kompaktēšanas apstākļos visi paraugi sastāv vienīgi no β - sialona fāzes, ar mainīgu ķīmisko sastāvu (atšķirīga difrakcijas maksimumu nobīde). Izņēmums ir tikai B1 paraugs, kurš līdztekus β - Si_3N_4 satur arī nelielu daudzumu $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ fāzes. Kā minēts iepriekš (3.3.1. nod.), nanopulveru gadījumā fāžu pārejas process norit, sākot no amorfā Si_3N_4 kristalizācijas par α - un β - Si_3N_4 (līdz 1400 °C), tālāk β - sialona veidošanos (virs 1400-1450 °C) un tikai pēc tam (sākot ar 1500-1550 °C) α - sialona veidošanos. Šādos eksperimenta apstākļos saķepināšanas temperatūra un jo īpaši īsais saķepināšanas laiks ir pārāk mazi, lai, atbilstoši fāžu diagrammai, veidotos α - vai α -/ β - sialonu fāzes.



3.3.28. att. B17B parauga sarukuma līknes fragments temperatūru diapazonā no 1000 līdz 1700 °C

Paraugu mikrostruktūra ir samērā līdzīga (3.3.29. att.): izteikti šķautņaini graudi, daļēji ar nedaudz izstieptu graudu formu. Paraugu graudu lielums mainās nenozīmīgi un ir 200 – 400 nm diapazonā (izstieptie graudi līdz 1 μm).



3.3.29. att. B14 un B17 paraugu mikrostruktūra

Ir konstatēts, ka gandrīz visu paraugu cietība ir samērā augsta, tomēr ne tik augsta kā tādiem paraugiem, kas iegūti, saķepinot lēnākā procesā (1650 °C, 2 h) (skat. 3.3.3. nod.). To var

izskaidrot ar faktu, ka paraugi satur vienīgi β - sialona fāzi, kuras cietība ir zemāka nekā α -sialonam.

Nodalas secinājumi:

No rūpnieciskiem un nanopulveriem ar dažādiem kompaktēšanas paņēmieniem (bezspiediena saķepināšana, saķepināšana saules enerģijas krāsnī, dzirksteļizlādes saķepināšana un karstā presēšana) ir iegūti dažāda fāžu un ķīmiskā sastāva sialonu materiāli. Sialona materiālu lieces izturība nedaudz atpaliek no Si_3N_4 materiālu ar Al_2O_3 un Y_2O_3 saķepināšanas piedevu lieces izturības, toties cietība ir augstāka.

Ar karstās presēšanas paņēmieni 1800-1910 °C temperatūrās iegūti dažāda sastāva α -sialoni un α -/ β - sialoni ar augstām mehāniskām īpašībām: cietību HV_1 līdz 21,9 GPa (paraugs A6), lieces izturību σ_{20} līdz 690 MPa (A9) un stigrības koeficientu K_{Ic} līdz 7,0 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ (A9). Materiālu augstās mehāniskās īpašības saglabājas līdz pat 1000 °C: piem., parauga A10 lieces izturība $\sigma_{20} = 760$ MPa un $\sigma_{1000} = 755$ MPa. Materiālu mehāniskās īpašības nosaka sialonu materiāla ķīmiskais un fāžu sastāvs, kā arī kompaktēšanas temperatūra: zemākās temperatūrās (1800 °C) augstāka ir cietība, bet augstākās temperatūrās (1910 °C) – labākas ir lieces izturība un stigrības koeficients. Šīs īpašības nosaka materiāla mikrostruktūra: materiālam ar izoaksiālu graudu formu cietība ir augstāka, bet materiālam ar izstieptāku graudu formu labākas ir lieces izturība un stigrības koeficients.

Izmantojot nanopulverus, ar parastās bezspiediena saķepināšanas paņēmieni iegūti blīvi sialona materiāli ar augstām mehāniskām īpašībām. Blīvi materiāli ar augstu cietību iegūti 1500-1600 °C temperatūrā, bet augstas lieces izturības sasniegšanai nepieciešama temperatūra 1700- 1750 °C, kurā veidojas adatveida β - sialona kristāli vai α - sialoni.

Augstas mehāniskās īpašības ir visiem α - sialonu apgabalā esošiem paraugiem, bet labākās īpašības ir paraugiem, kas atrodas apgabalā ar indeksiem „m” = 1,0 – 1,8 un „n” = 0,9 – 1,2 vispārējā formulā $\text{Y}_{m/3}\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$. Tas attiecas kā uz ar bezspiediena saķepināšanu ($\text{HV} = 20\text{-}21$ GPa), tā arī karsto presēšanu ($\text{HV}_1 = 20\text{-}22$ GPa, $\sigma_{20} = 520\text{-}690$ MPa) iegūtiem paraugiem.

4. KOPSAVILKUMS

1. Darbā veikti plazmas strūklā sintezētu silīcija nitrīdu saturošu nanopulveru kompozīciju mehānisko īpašību, fāžu sastāva un mikrostruktūras pētījumi, atkarībā no kompaktēšanas metodes, temperatūras režīma, kā arī izejas kompozīciju sastāva un pagatavošanas metodes. Parādīta iegūto keramisko materiālu priekšrocība salīdzinājumā ar līdzīgiem materiāliem, kas iegūti no rūpnieciski ražotiem silīcija nitrīda pulveriem.
2. Pierādīts, ka plazmā sintezēto viendabīgo $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ daļiņu nanokompozītu izmantošana nodrošina blīvas, kvalitatīvas keramikas iegūšanu bezspiediena saķepināšanā $1650\text{ }^\circ\text{C}$ augstā temperatūrā, kas ekonomiski daudz izdevīgāka, salīdzinot ar karstās presēšanas metodi. Noskaidrota dažādu modificējošo piedevu (ZrO_2 , TiN , SiC) nozīme Si_3N_4 nanokeramikas atsevišķu mehānisko īpašību uzlabošanā.
3. No $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanokompozīcijas ar parasto saķepināšanas metodi iegūtās keramikas īpašību raksturojums ir: $\text{HV}_1 \sim 18\text{ GPa}$ un $\text{K}_{1c} \sim 5,6\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ (rūpniecisko pulveru keramikai šie parametri ir: $\text{HV}_1 \sim 12\text{ GPa}$ un $\text{K}_{1c} \sim 2,8\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$), bet ar karsto presēšanu $1850\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrā iegūto keramiku raksturo sekojošas vērtības: $\text{HV}_1 \sim 16,8\text{ GPa}$, $\text{K}_{1c} \sim 5,7\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, $\sigma_{20} \sim 1150\text{ MPa}$ un $\sigma_{1000} \sim 1020\text{ MPa}$ (salīdzinājumam keramiku no rūpnieciskiem pulveriem raksturo parametru vērtības $\text{HV}_1 \sim 16,4\text{ GPa}$ un $\sigma_{20} \sim 940\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$). Mehānisko īpašību atšķirības nosaka keramikas blīvums un mikrostruktūra, izstieptu graudu veidošanās.
4. Konstatēts, ka saules enerģijas krāsnī ātrā saķepināšanas procesā ar strauju temperatūras celšanu un īsu izotermiskās izturēšanas laiku var iegūt blīvu nitrīda keramiku ar labām mehāniskām īpašībām.
5. Ar karstās presēšanas un SPS paņēmieniem no $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ nanokompozīcijām ar Al_2O_3 un Y_2O_3 piedevām iegūtās keramikas īpašību pētījumi rāda, ka ar abiem paņēmieniem iegūtai keramikai ir līdzīgas īpašības. Materiāliem ar zemu SiC saturu ir raksturīga augsta cietība ($\text{HV}_1 = 19\text{ GPa}$), materiālus ar augstu SiC saturu raksturo liels blīvums $3,13\text{-}3,19\text{ g/cm}^3$ un augstas mehāniskās īpašības ($\sigma_{3p} = 580\text{-}610\text{ MPa}$, $\text{K}_{1c} = 5,1\text{-}5,3\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, $\text{HV}_1 = 19,4\text{-}20,0\text{ GPa}$), kas ir ievērojami augstākas nekā no rūpnieciski ražotiem pulveriem iegūtai keramikai.

6. Kompaktējot SiC saturošus paraugus augstos spiedienos, iegūti materiāli ar ļoti augstu mikrociētību (līdz 35 GPa), kas paver iespēju augstas izturības griežņu materiālu izstrādāšanai.
7. Secināts, ka plazmas nanokompozītu sintēze, apvienojot vienstadijas procesā sintēzi un komponentu sajaukšanu, ir efektīva silīcija nitrīdu saturošas keramikas izejvielu sagatavošanas metode.
8. Izmantojot dažādas metodes - bezspiediena saķepināšanu, saķepināšanu saules enerģijas krāsnī, dzirksteļizlādes saķepināšanu un karsto presēšanu no nanopulveriem, iegūti sialona materiāli ar augstām mehāniskām īpašībām un secināts, ka labākās īpašības ir paraugiem, kas atrodas apgabalā ar indeksiem „m” =1,0 –1,8 un „n” = 0,9 – 1,2 vispārējā formulā $Y_{m/3}Si_{12-(m+n)}Al_{m+n}O_nN_{16-n}$. Tas attiecas kā uz ar bezspiediena saķepināšanu ($HV = 20-21$ GPa), tā arī karsto presēšanu ($HV_1 = 20-22$ GPa, $\sigma_{20} = 520-690$ MPa) iegūtiem paraugiem.
9. Izdarīti secinājumi par fāžu sastāva un materiālu mikrostruktūras ietekmi uz atsevišķām sialonu mehāniskām īpašībām: augstas mehāniskās īpašības ir visiem α -sialonu apgabalā esošiem paraugiem, augstas lieces izturības sasniegšanai nepieciešama temperatūra 1700- 1750 °C, kurā veidojas adatveida β - sialona kristāli vai α - sialoni. Materiāliem ar izoaksiālu graudu formu cietība ir augstāka, bet materiāliem ar izstieptāku graudu formu ir labāka lieces izturība un stigrības koeficients.

LITERATŪRAS SARAKSTS

1. Андриевский Р.А. Нитрид кремния - синтез и свойства // Успехи химии. - 1995, т. 64, № 4, стр. 311 - 329.
2. State research centre of Russia, Obninsk research and production enterprise,, Technologiya” / Internets. - http://www.advtech.ru/technologiya/about/br_main.htm
3. Deeley G., Herbert J. Dense silicon nitride // Powder metallurgy. - 1961. - No 8. - p.145 - 151.
4. Zerr A., Miehe G., Serghiou G., Schwarz M., Kroke E., Riedel R., Fueb H., Kroll P., Boehler R. Synthesis of cubic silicon nitride // Nature. - 1999. - vol. 400. - p. 340-342.
5. Chong - Min Wang, Xiaqing Pan, Rühle M., Riley F.L., Mitomo M. Review Silicon nitride crystal structure and observations of lattice defects// Journal of Materials Science - 1996. - vol. 31. - No 20. - p.5281 - 5298.
6. Salmang H., Scholze H. Keramik - Berlin: Springer Verlag, 2006. - 1148 p.
7. Jack K.H., Wilson W.I. Ceramics based on the Si-Al-O-N and related systems// Nature (London) Phys. Sci. - 1972. - vol. 158. - No 80. - p.28 - 29.
8. Torti M.L. The silicon nitride and sialon families of structural ceramics// Treatise on materials science and techn. - 1989. - vol. 29. - p.161 - 194.
9. Rhodes W.H., Natansohn S. Powders for advanced structural ceramics// American Ceramic Society bulletin. - 1989. - vol. 68. - No 10. - p. 1804 - 1812.
10. Hojo J., Eto K., Umezu M. et al. Microstructure and Mechanical Properties of Sintered Bodies of Fine Powders in Si_3N_4 -TiN System// J. Jpn Soc. Powder and Powder Metallurgy. - 1998. - vol. 45. - No 1. - p.25-30.
11. Matsuura T., Yamakawa A. Preparation of nanocrystalline silicon nitride composite with nanosize particles of titanium nitride// B: Ceramic Engineering and Science Proceedings. - 1997.- vol.18. - No 4. - p.661 - 668.
12. Park J. - J., Komura O., Yamakawa A., Niihara K. Change of crystal phases and microstructure of amorphous Si - C - N powders by hot pressing// J. Of Amer. Ceram. Soc. - 1998. - vol.81. - No 9. - pp. 2253 - 2260.
13. Klemm H.; Herrmann M.; Schubert C.; Hermel W. Problems and prospects of Si_3N_4 materials for applications at temperatures above 1400 C°// High temperatures - High pressures – 1995/1996. - vol.27/28. – No 4. - p.449-456.
14. Hirano T., Izaki K., Niihara K. Microstructure and thermal conductivity of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$ nanocomposites fabricated from amorphous Si---C---N precursor powders//

- Nanostructured Materials. – 1995. – vol. 5. - No 7-8. – p. 809-818.
15. Yanai T., Ishizaki K. Si₃N₄ grain boundary reinforcement by SiC nanocomposites// Silicates industriels. - 1995. - vol.60. - No 7 - 8. - p. 215 - 222.
 16. Haluschka Ch., Kleebe H.- J., Franke R., Riedel R. Silicon carbonitride ceramics derived from polysilazanes Part I. Investigation of compositional and structural properties// J. of the Europ. Ceram Soc. - 2000. - vol.20. - No 9. - p. 1355-1364.
 17. Haluschka Ch., Engel Ch., Riedel R. Silicon carbonitride ceramics derived from polysilazanes Part II. Investigation of electrical properties// J. of the Europ. Ceram Soc. - 2000. - vol.20. - No 9. - p. 1365-1374.
 18. Xujin B., Edirisinghe Mohan J. Different strategies for the synthesis of silicon carbide–silicon nitride composites from preceramic polymers// Composites Part A: Applied Science and Manufacturing - 1999. - vol. 30. - No 5. - p. 601-610.
 19. Kriegesmann J. Das DKG – Handbuch: Technische Keramische Werkstoffe// Ellerau: HvB – Verlag G, 2005. – 9000 s .
 20. Campos - Loriz D., Riley F.L. The effects of hydrogen on the nitridation of silicon// J. of Material Science. - 1979. - vol. 14. - p.1007 - 1008.
 21. Schwier G., Nietfeld G., Franz G. Production and characterization of silicon nitride powders// Materials science forum. - Switzerland: Trans Tech Publications. - 1989. - vol. 47. - p. 1 - 20.
 22. Pavarajarn V., Vonythavorn T., Prasertdam P. Enhancement of direct nitridation of silicon by common metals in silicon nitride processing// Ceramics International. - 2007. - vol.33. - No 4. - p. 675 - 680.
 23. Atkinson A., Moulson A.J., Roberts E.W.. Nitridation of high - purity silicon// J. Of Mater. Science. - 1975. - vol.10. - No 7. - p.1242 - 1243.
 24. Merzhanov A.G. Self - propagating high-temperature synthesis: non – equilibrium process and equilibrium products// Advances in science and technology. - Switzerland: Trans Tech Publications. - 2006. - vol.45. - p.36 - 44.
 25. Ekelund M., Forslund B. Carbothermal preparation of silicon-nitride-influence of starting material and synthesis parameters// J. Am. Ceram. Soc. - 1992. -vol. 75. - p. 532 - 539.
 26. Arik H. Synthesis of Si₃N₄ by the carbo - thermal reduction and nitridation of diatonite// J. of European Ceramic Society. - 2003. -vol.23. – No 12. - p.2005 - 2014.

27. Ortega A., Alcalá M.D., Real C. Carbothermal synthesis of silicon nitride (Si_3N_4): Kinetics and diffusion mechanism// Journal of Materials Processing Technology - 2008. - vol. 195. - No 1-3. - p. 224-231.
28. Komeya K., Inoue H. Synthesis of the α form of silicon nitride from silica// J. Of Mater. Science. - 1975. - vol. 10. – No 7 - p.1243 - 1246.
29. Cho Y.W., Charles J.A.Synthesis of nitrogen ceramic powders by carbothermal reduction and nitridation. Part 1 - Silicon nitride// Materials Science and Technology - 1991. - vol. 7. – No 4. - p.289 - 298.
30. Koc R. and Kaza S. Synthesis of α - Si_3N_4 from carbon coated silica by carbothermal reduction and nitridation// J. Eur. Ceram. Soc. - 1998. - vol.18. - p. 1471-1477.
31. Karakuş N., Osman Kurt A., Özkan Toplan H. Synthesizing High α -Phase Si_3N_4 Powders Containing Sintering Additives// Ceramics International - 2009. - vol. 5. - No. 6. - p. 2381-2385.
32. Segal D.L. Developments in the synthesis of silicon nitride// Chemistry and Industry.- 1985. - No 16. - p.544 -545.
33. Mazdiyasi K.S., Charles M. Cooke Sintering, characterization, and consolidation of Si_3N_4 obtained from ammonolysis of SiCl_4 // J. Am. Ceram. Soc. - 1973. - vol. 56. - No 12. - p. 628 - 633.
34. Arakawa T., Ohno K., Ueda K. Current status of silicon nitride powder// Ceram. Jpn. - 1987. - vol.22. - No 1. - p.34 - 39.
35. Jong B.W., Slavens G.J., Traut D.E. Synthesis of silicon and silicon nitride powders by vapour - phase reactions// J. of Mater. Sci. - 1992. - vol. 27. - No 22. - p. 6086 - 6090.
36. Janiga J. Kim Pak Sin , Figush V.Synthesis of silicon nitride powder by gas - phase reaction// J. Of the European ceramic Society. - 1991. - vol.8. - No 3. - p.153 - 160.
37. Sahu S., Kavecký S., Szépvölgyi J. Preparation of fine amorphous silicon nitride powder in the system SiH_4 -Ar- NH_3 //Journal of the European Ceramic Society - 1995. - vol. 15. - No 11. - p. 1071-1077.
38. Sangster R.C. Formation of Silicon Nitride (From the 19th to the 21st century). - Materials Science Foundations, 2005. - v.22 - 24. - 960 p.
39. Segal D.L. Chemical routes for the preparation of powders// the physics and chemistry of carbides, nitrides and borides - Dordrecht : Kluwer Academic publishers, 1990. - pp.3 - 11.

40. Du H., Gallois B., Gonsalves K.E. Low - temperature metal - organic chemical vapour deposition of silicon nitride// J. of American Ceram. Soc. -2005. - vol.73. - Nr. 3. - p.764 - 766.
41. Liu X., Pu X., Li H., Qiu F., etc. Chemical vapor deposition of silicon nitride thin films from tris(diethylamino)chlorosilane// Materials Letters - 2005. - vol.59. - No 1. - p.11 - 14.
42. Mazdidasni K. S. Powder synthesis from metal-organic precursors// Ceramics International. - 1982. – vol. 8. - No 2. – p. 42-56.
43. Petzow G., Herrmann M. Silicon nitride ceramics//Structure and Bonding. - Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. - 2002. - vol.102. - p.47 - 166.
44. Junmin X., Wang J. Nanocrystalline Si₃N₄ with Si- C-N shell structure// Materials Letters. - 2001. - vol. 49. - No 6.- p.318 - 323.
45. Sopicka-Lizer M., Terpstra R.A., Metselaar R. Carbothermal production of β'-sialon from alumina, silica and carbon mixture.// Journal of Materials Science. - 1995. - vol.30. - No 24. - p.6363 - 6369.
46. Nordberg L. O., Ekström T. Hot-pressed MoSi₂-particulate-reinforced α-SiAlON composites// Journal of the American Ceramic Society - 1995. - vol.78. - p. 797-800.
47. Chen I. W., Rosenflanz A. A tough SiALON ceramic based on α-Si₃N₄ with a whisker-like microstructure// Nature - 1997. - vol.389. - p.701-704.
48. Nordberg L.-O., Shen Z., Nygren M. Et al. On the extension of the α-Sialon solid solution range and anisotropic grain growth in Sm-doped α-Sialon ceramics// Journal of the European Ceramic Society - 1997. - vol. 17. - p.575-580.
49. Kennedy T., Hampshire S., Poorteman M. u.c. Fabrication of silicon nitride-carbide nanocomposite ceramics// Key Engineering Materials. - 1995. - vol. 99-100. - p.257 - 264.
50. Averbach R.S., Hofler H.J., Halm H., Logas J.C. Sintering and grain growth in nanocrystalline ceramics// Nanostructured materiāls - 1992. - vol.1. - No. 2. -p. 173 - 178.
51. Awaji H., Choi S.-M., Yagi E. Mechanisms of toughening and strengthening in ceramic-based nanocomposites// Mechanics of Materials - 2002. - vol. 34. - No. 7. - p. 411-422.
52. Hirao K., Nagaoka T., Brito M.E., Kanzaki, S. Microstructure control of silicon nitride by seeding with rodlike β-silicon nitride particles.// J. Am. Ceram. Soc. - 1994. - vol. 77. - No. 7.- p. 1857-1862.
53. Riley F.L. Silicon nitride and related materials// J. Am. Ceram. Soc. - 2000. - vol. 83. - No 2. - p.245 - 265.

54. Park H., Kim H.-E., Niihara K. Microstructure and high-temperature strength of Si₃N₄-SiC nanocomposite// Journal of the European Ceramic Society- 1998. - vol.18. - No. 7. - p. 907-914.
55. Wang L., Roy S., Sigmund W., Aldinger F. *In situ* Incorporation of Sintering Additives in Si₃N₄ Powder by a Combustion Process// Journal of the Europ. Ceramic Society - 1999. - vol. 19. - No 1. - p. 61-65.
56. Bellosi A., Vicens J., Medri V. et al. Nanosize silicon nitride: characteristic of doped powders and of the related sintered materials// Appl. Phys.A - 2005. - No 5. - p.1045 - 1052.
57. Yoshimura M., Komura O., Yamakawa A. Microstructure and tribological properties of nano - sized Si₃N₄// Scripta Materialia. - 2001. -vol. 44. - No. 8. - p. 1517 - 1521.
58. Yue Y., Li G., Ye C. Characterization of laser synthesized silicon nitride powders with nanoscale by solid-state NMR// J. of Materials Science Letters - 1996. - vol.15. - No12. - p. 1079 - 1080.
59. Upadhyaya K., Hoffman W.P., Rodgers S.L. Synthesis and hot isostatic pressing of nanocrystalline silicon nitride powder// J. of Materials Synthesis and processing. - 1997. - vol. 5. - No. 2. - p.141 - 151.
60. Lee W.Y., Shrif. J.R., Veltri R.D. Low-pressure chemical vapor deposition of α -Si₃N₄ from SiF₄ and NH₃: kinetics characteristics// J. Am. Ceram. Soc. - 1992. - vol. 75. - No 8. - p. 2200- 2206.
61. Lee W.Y., Strife J.R., Veltri R.D. Low-pressure chemical vapor deposition of α -Si₃N₄ from SiF₄ and NH₃: nucleation and growth characteristics// J. Am. Ceram. Soc. - 1992. - vol. 75. - No 10. - p. 2803-2808.
62. Lee W.Y., Strife J.R.. Effects of SiF₄ and NH₃ concentrations on the low-pressure CVD of polycrystalline α -Si₃N₄// J. Am. Ceram. Soc. - 1993. - vol. 76. - No 2. - p. 542- 544.
63. Li Y., Liang Y., Hu Z. Crystallization behaviour of laser synthesized nanometric amorphous Si₃N₄ powders // J. Materials Science Technol. - 1995. - vol. 11. - No.3. - p.187 - 191.
64. Allaire F., Dallaire S. Synthesis and characterization of silicon nitride powders produced in a D.C. thermal plasma reactor// J. Mater. Sci.- 1991. - vol. 26. - No 24. - p. 6736- 6740.
65. Change Y., Young R.M., Pfender E. Thermal plasma chemical reactions: Part II. A survey of synthesis routes for silicon nitride production// Plasma Chem. Plasma Process. - 1987. - vol. 7. - No 3. - p. 299-316.

66. Lee H.J., Eguchi K., Yoshida T.. Preparation of ultrafine silicon nitride and silicon nitride and silicon carbide mixed powders in a hybrid plasma// J. Am. Ceram. Soc. -1990. - vol. 73. - No 11. - p. 3356-3362.
67. Allaire F., Langlois R.. Factor influencing the crystallization of ultrafine plasma-synthesized silicon nitride as a single powder and in composite SiC -Si₃N₄ powder// J. Mater. Sci. - 1992. - vol. 27 - p. 1265-1270.
68. Viera G., Andujar J.L., Sharma S.N., Bertran E.. Nanopowder of silicon nitride produced in radio frequency modulated glow discharged from SiH₄ and NH₃// Surf. Coat. Technol. - 1998. - vol. 100- 101. - No 1-3. - p. 55- 58.
69. Soucy G., Jurewicz J.W., Boulos M.I. Synthesis of ultrafine silicon nitride powder using RF plasma technology// Int. Symp. Plasma Chem. - 1993. - vol. 1. - p. 94- 99.
70. Soucy G., Jurewicz J.W., Boulos M.I. Parametric study of the plasma synthesis of ultrafine silicon nitride powders// J. Mater. Sci. - 1995. - vol. 30. - No 8. - p. 2008- 2018.
71. Orthner H.R., Brink R., Roth P.. Synthesis of ultrafine silicon nitride powders// Int. J. Mater. Prod. Technol. - 2000. - vol. 15. - No 6. - p. 495-502.
72. Lin D.C., Kimura S. Kinetics of silicon monoxide ammonolysis for nanophase silicon nitride synthesis// J. Am. Ceram. Soc. - 1996. – vol.79. - No 11.- p. 2947-2955.
73. Nishimura T., Xu X., Kimoto K.. et al. Fabrication of silicon nitride nanoceramics— Powder preparation and sintering// A review Science and Technology of Advanced Materials - 2007. - vol. 8. - No 7-8. - p. 635-643.
74. Shaw L. L., Yang Z. -G., Ren R. -M. Synthesis of nanostructured Si₃N₄/SiC composite powders through high energy reaction milling// Materials Science and Engineering A. - 1998. - vol. 244. - No 1. - p. 113-126.
75. Tessier P., Alamdari H.D., Dubuc R., Boily S. Nanocrystalline β-sialon by reactive sintering of a SiO₂-AlN mixture subjected to high-energy ball milling//Journal of Alloys and Compounds - 2005. - vol. 391. - No 1-2. - p. 225-227.
76. McCormick P.G., Froes F.H. The fundamentals of mechanochemical processing// Journal of Metals - 1998. - vol. 50. No -11.- p.61 -65.
77. Xu X., Nishimura T., Hirosaki N.,Xie R.-J.,et al. Superplastic deformation of nano-sized silicon nitride ceramics// Acta Materialia. - 2006. - vol. 54. -No 1. - p. 255-262.
78. Xu X., Nishimura T., Hirosaki N. et al. New strategies for preparing silicon nitride ceramics// J. of American Ceramic Society - 2005. - vol. 88. -No - 4. - p.934 - 937.

79. Borsella E, Caneve L., Fantoni R. et al. Investigation of the mechanism of CO₂ laser driven production of ultrafine sinterable (Si₃N₄ and SiC) powders// Applied Surface Science - 1989. - vol. 36. - No 1-4. - p. 213-220.
80. Zhou R., Chen Y., Liang Y., Zheng F. et al. Dispersion behavior of laser-synthesized Si₃N₄ nanopowders in N-N-dimethylformamide // Ceramics International - 2002. - vol. 28. - No 7. - p. 705-709.
81. Dez R., Ténégal F., Reynaud C. et al. Laser synthesis of silicon carbonitride nanopowders; structure and thermal stability//Journal of the European Ceramic Society - 2002. - vol. 22. - No 16. - p. 2969-2979.
82. Pan Z., Li H., Zhang L. Laser synthesis and crystallization of nanocomposite Si/C/N powder// J. Mater. Research. - 1998. - vol. 13. No 7. - p. 1996 - 2002.
83. Grabis J, Jankovica Dz., Berzins M. et al. Coating of plasma-processed nanosized powders// Journal of the Europ. Ceram. Soc. - 2004. - vol.24. - No 2. - p. 179-184.
84. Hong R., Ding J., Li H. Thermodynamic analysis and experimental verification for synthesizing silicon nitride nanoparticles using RF plasma CVD// China Particuology. - 2003. - vol. 1. - No 4. - p. 162-167.
85. Kim D.-J., Kim K.-S., Zhao Q.-Q. Production of monodisperse nanoparticles and application of discrete-monodisperse model in plasma reactors// Journal of Nanoparticle Research – 2003. – vol.5. - p. 221-223.
86. Upadhyya K., Hoffman W.P., Rodgers S.L. Synthesis and hot isostatic pressing of nanocrystalline silicon nitride powders// Journal of Materials Synthesis and processing. - 1997. - vol.5. - No 2. - p.141 - 150.
87. Grabis J., Nanosize nitride-based composite powders produced by ICP techniques. In: M. Rühle and H. Gleiter, Editors, Interface Controlled Materials, EUROMAT 99, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim - 2000. - vol. 9. - p. 267-272.
88. Grabis J., Zalite I., Reichel U. Advantages and characteristics of nano-powders produced using plasma technology// Cfi/Ber.DGM. – 2000. - vol.77. - No 7. - E8-E10.
89. újar J. L., Viera G., Polo M. C., et al Synthesis of nanosize Si-C-N powder in low pressure plasmas// Vacuum - 1999. - vol. 52. - No 1-2. - p. 153-156.
90. Shi J. -L. High - temperature structural ceramics: recent progress in China// Advanced materials. - 1999. - vol.11. - No. 13. - p.1103 - 1109.
91. Третьяков Ю.Д. Керамика в прошлом, настоящем и будущем// Соросовский образовательный журнал. - 1998. - No 6. - с.53-59.

92. Ziegler G., Heinrich J., Wotting G. Review. Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction - bonded silicon nitride// J. of materials science. - 1987. - vol.22. - No 9. - p.3041 - 3086.
93. Kuzjukēvičs A., Ishizaki K. Sintering of silicon nitride with $YAlO_3$ additive // Journal of the American Ceram. Soc. - 1993. - vol. 76. - No 9. - p.2373-2375.
94. Gazza G.E. Hot pressed silicon nitride// J. Am. Ceram. Soc. - 1973. - vol. 56 - No. 12 - p. 662.
95. Negita K. Effective sintering aids for silicon nitride ceramics// J. Mat. Sci. Lett. – 1985. – vol. 4. p. 755–758.
96. Fisher J. G., Woo S. K., Bai K. et al. Microwave reaction bonding of silicon nitride using an inverse temperature gradient and ZrO_2 and Al_2O_3 sintering additives// J. of the Europ. Ceram Soc. - 2003. - vol.23. - No 5. - p.791-799.
97. Rice R.W., McDonough W.J. Hot pressed silicon nitride with Zr-based additions// J. Am. Ceram. Soc. - 1975.- vol. 58. No 5-6. p. 264.
98. Schulz I., Herrmann M., Endler I. et al. Nano Si_3N_4 composites with improved tribological properties// Lubrication Science - 2009. - v.21. – No 2. - p.69 - 81.
99. Sternitzke M. Structural ceramic nanocomposites// Journal of the European Ceramic Society. - 1997. - , vol. 17. - No 9. - p. 1061-1082.
100. Niihara K., Izaki K., Kawakahi T. Hot-pressed Si_3N_4 -32%SiC nanocomposite from amorphous Si-C-N powders with improved strength above 1200 °C// J. Mater. Sci. Lett. 1990. - vol.10. - p. 112-114.
101. Yang J. – F., Ohji T., Sekino T., Niihara K. et al. Phase transformation, microstructure and mechanical properties of Si_3N_4/SiC composite//Journal of the European Ceramic Society. - 2001. - vol. 21. - No 12. - p. 2179-2183.
102. Balog M., Kečkėš J., Schöberl T. et al. Nano/macro-hardness and fracture resistance of Si_3N_4/SiC composites with up to 13 wt.% of SiC nano-particles// Journal of the European Ceramic Society. - 2007. – vol. 27. - No 5. - p. 2145-2152
103. Ishigaki H., Nagata R., Iwasa M. Et al. Tribological properties of SiC whisker containing silicon nitride composite// J. of Tribology. – 1988. – vol. 110. – No 3. – p.434 – 439.
104. Šajgalík P., Hnatko M., Lofaj F. et al. SiC/ Si_3N_4 nano/micro-composite - processing, RT and HT mechanical properties// J. of the Europ. Ceram Soc. - 2000. - vol.20. - No 4. - p. 453-462.

105. Jennings H.M. Review On reactions between silicon and nitrogen Part 1 Mechanisms// J.of Mater. Sci. - 1983. - vol. 18. - No.4 - p.951 - 967.
106. Hightechceram / Internets - <http://www.hightech-ceram.com/download/htc-0018-de.pdf>
107. International sialons: high performance advanced ceramics/ Internets. - <http://www.syalons.com/resources/downloads/siliconNitride.pdf>
108. Bayerisches online – materialinformationssystem/ Internets. - <http://www.format.mwn.de/Werkstoffe/werkPhysikalischDetails.do;jsessionid=DA005A4231662DF63A6B72E20863DBF3?werkid=4543>
109. High performance silicon nitride ceramics/ Internets. - <http://www.syalons.com/resources/guides/siliconNitride.php>
110. Riedel R., Chen I.-W. Ceramics Science and Technology. Volume 2 : Materials and Properties – Weinheim : Wiley – VCH Verlag GmbH & Co, 2010. – 888 p.
111. Kurama S., Herrmann M. Densification of Sr - Mg doped SiAlONs with GPS and SPS // Materials Science Forum. - 2007. - vol. 554. - p. 95-100.
112. Kessel H. SPS technology - a new range of possibilities for the FAST consolidation of innovative material // Materials Science Forum. - 2007. - vol. 554. - p. 91-93.
113. Wan J., Duan R.-G., Mukherjee A. K. Spark plasma sintering of silicon nitride/silicon carbide nanocomposites with reduced additive amounts// Scripta Materialia. – 2005. – vol. 53. -No 6. - p. 663-667.
114. Sreekumar Ch., Earl D. A. Mechanical properties of 2.45 GHz microwave sintered $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-MgO-ZrO}_2$ system// Journal of the European Ceramic Soc. - 2009. - vol. 29. - No 10. - p. 2037-2043.
115. Jones M. I., Valecillos M.-C., Hirao K., Yamauchi Y. Grain growth in microwave sintered Si_3N_4 ceramics sintered from different starting powders// Journal of the European Ceramic Soc. - 2002. - vol. 22. - No 16. - p. 2981-2988.
116. Hirota M., Valecillos M. C., Brito M. E., Hirao K. et al. Grain growth in millimeter wave sintered silicon nitride ceramics//Journal of the European Ceramic Soc. - 2004. - vol. 24. - No 12. - p. 3337-3343.
117. PROMES – CNRS: Solar concentrators/ Internets. <http://www.promes.cnrs.fr/MOYENS/Concentrateurs/eng-concentrateur1.htm>
118. Martínez D., Rodríguez J., Guerra Rosa L. et al. Influence of gas environment on synthesis of silicon carbide and some carbides and carbonitrides of d-group transition

- metals through reaction between metal powders and amorphous carbon powders in a solar furnace at P.S.A. (Plataforma Solar de Almería)// J. de Physique 1999. - IV (Symposium Series), vol. 9 (Proceedings 3), p. 405-410.
119. Cruz Fernandes J., Guerra Rosa L., Martínez D. et al Influence of gas environment on synthesis of silicon carbide through reaction between silicon and amorphous carbon in heliostat solar furnace at plataforma solar de Almeria// Journal of Ceramic Society of Japan - 1998. - vol. 106. - No 8. - p.839-841.
 120. Shohoji N., Guerra Rosa L., Cruz Fernandes J. Extending horizon of materials processing with solar furnace - Solar - synthesis of raw material powders(carbides and carbonitrides) and solar - sintering of ceramic powder copacts with novel prospects of introducing unstable chemical species into the reaction system-// IHP-Users Workshop : Ciemat. - 2002 - p.143-149.
 121. Grabis J., Zalite I. Nanosize powders of refractory compounds for obtaining of fine-grained ceramic materials// Mat.Sci.Forum. - 2007. - vol. 555. - p. 267-272.
 122. Zalite I., Grabis J., Palcevskis E. et al. Plasma processed nanosize powders of refractory compounds for advanced ceramics in aerospace// VDI-Berichte. -2008. - Nr. 2028. - p. 465-466.
 123. Kurama S., Herrmann M., Mandal H. The effect of processing conditions, amount of additives and composition on the microstructure and mechanical properties of -SiAlON ceramics// J. Eur. Ceram. Soc. - 2002. – vol. 22. - No 1. – p. 109–119.
 124. Zalite I., Frost D., Zilinska N. High-pressure hot pressing as method for obtaining of nanostructured material containing Si_3N_4 // Latvijas Ķīmijas Žurnāls. – 2008. - No. 1. - 91.-95. lpp.
 125. Zilinska N., Zalite I., Rodriguez J.et al. Sintering of nanodisperse powders in a solar furnace// Euro PM 2003 Congress Proceedings (Valencia, Spain). - vol. 3. - p. 423-428.
 126. Nashimura T., Mitomo M., Hirotsuru H. et al. Fabrication of silicon nitride nano-ceramics by plazma sintering// J. of Materials Science Lett. – 1995. – vol.14. – No 15. – p. 1046 – 1047.
 127. Šajgalīk P., Dusza J., Hoffman M.J. Relationship between microstructure, strengthening mechanism and fracture toughness of reinforced silicon nitride ceramics// J. Am. Ceram. Soc. – 1995. – vol.78. – No 10. – p. 2619-2624.

128. Shinoura T., Uehara M., Enomoto N. et al. Synthesis of Si_3N_4 composite nano-powders and evaluation of sintered bodies// J. of Ceramic Processing Res. – 2003. – vol.4. - No 4. – p. 210 – 213.
129. Substances & Technologies/ Internets. -
http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=carbide_ceramics
130. Herrmann M., Schubert C., Rendtel A. et al. Silicon nitride/silicon carbide nanocomposite materials: I, fabrication and mechanical properties at room temperature// J. Am. Ceram. Soc. – 1998. – vol.81. – No 5. – p. 1095-1108.
131. Grabis J., Zalite I., Herrmann M. et al. Finely dispersed Si_3N_4 -SiC powders and materials on their basis// Materials engineering-99, 8th International Baltic Conf. - Kaunas, Septemer 23-24, 1999. - p. 28-33.
132. Mykhaylyk O.O., Gadzira M.P. Superhard materials based on the solid solution SiC - C// J. of Material Chem. – 2001. – vol.11. – No 1. - p. 217 – 222.
133. Herrmann M., Klemm H., Schubert C. et al. Long term behaviour of SiC/ Si_3N_4 – nanocomposites at 1400 – 1500 °C// Euro Ceramics V Key Eng. Mat. – Switzerland: Trans Tech Publications, 1997. – v. 132 – 136. – p.1977 - 1980.
134. Rendtel P., Rendtel A., Hubner H. et al. Effect of long – term oxidation on creep and failure of Si_3N_4 /SiC nanocomposites// J. of Europ. Ceram. Soc. – 1999. – vol.19. – No 2. – p.217 – 226.
135. Hoffmann M.J. Relationship between microstructure and mechanical properties of silicon nitride ceramics// Pure & Appl. Chem. – 1995. – vol.67. – No 6. – p.939 – 946.
136. Balog M., Vysocka A., Zalite I. et al. Sintering of Si_3N_4 nano-powder prepared by plasma synthesis// Kovove Mater. – 2007. – vol.45. – No 4. – p. 195 – 198.
137. Zalite I., Zhilinska N., Kladler G. α -SiAlON ceramic from nanopowders// Powder Metallurgy Progress – 2006. – vol. 6. - No. 2. - p. 88-93.
138. Zhao H., Wood C., Cheng Y. – B. The effect of processing conditions on the microstructures of α – SiAlON ceramics// Materials Science Forum. - 2000. - vol. 325 - 326. - p. 95-100.
139. Hojo J., Kugimoto H., Uehava M. et al. Fabrication of Si_3N_4 – TiN nanocomposites via various routes// Key Eng. Mat.: The Science of Engineering Ceramics – Switzerland: Trans Tech Publications, 2006. – v. 317 – 318. – p.191 - 194.
140. Calis N., Kushan R., Kara F. et al. Functionally graded SiAlON ceramics// J. of the European Ceramic Society. – 2004. – vol.24.- No 12.- p.3387 -3393.

PATEICĪBAS

Izsaku visdziļāko pateicību promocijas darba zinātniskajam vadītājam akadēmiķim J. Grabim par labu darba apstākļu nodrošināšanu, vērtīgiem padomiem. Īpašu pateicību vēlos izteikt dr. sc. ing. Ilmāram Zālītem par daudzām konsultācijām un palīdzību promocijas darba izstrādes laikā.

Paldies visiem Neorganiskās ķīmijas institūta darbiniekiem par radošu atmosfēru un gatavību dalīties savā pieredzē dažādu jautājumu risināšanā.

Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu Nacionālās programmas „Atbalsts doktorantūras programmu īstenošanai un pēcdoktorantūras pētījumiem” projekta „Atbalsts RTU doktorantūras attīstībai” ietvaros.