

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE

Natalja ŽILINSKA

**SILĪCIJA NITRĪDA PULVERVEIDA NANOKOMPOZĪTU
SAĶEPINĀŠANAS TEHNOLOĢIJAS IZSTRĀDE**

Promocijas darba kopsavilkums

Rīga 2011

RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE
MATERIĀLZINĀTNES UN LIETIŠĶĀS ĶĪMIJAS FAKULTĀTE
SILIKĀTU MATERIĀLU INSTITŪTS

Natalja ŽILINSKA

Doktora studiju programmas „Ķīmijas tehnoloģija” doktorante

SILĪCIJA NITRĪDA PULVERVEIDA NANOKOMPOZĪTU
SAĶEPINĀŠANAS TEHNOLOĢIJAS IZSTRĀDE

Promocijas darba kopsavilkums

Zinātniskais vadītājs

Dr. habil. sc. ing.

Jānis GRABIS

Rīga 2011

678.5.067+661.687](043)
Ži 503 s

Žilinska N. Silīcija nitrīda pulverveida nanokompozītu saķepināšanas tehnoloģijas izstrāde. Promocijas darba kopsavilkums.-R.:RTU, 2010, 28 lpp.

Iespiests saskaņā ar NĀI 2010. gada 16. decembra lēmumu, protokols Nr. 4.

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



ISBN

**PROMOCIJAS DARBS
IZVIRZĪTS RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTĒ
INŽENIERZINĀTŅU DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI**

Promocijas darbs inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2011.g. 7. aprīlī, plkst. 15⁰⁰ Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un Lietišķās ķīmijas fakultātē, Āzenes ielā 14/24, 271. auditorijā.

OFICIĀLIE OPONENTI

Profesore, Dr.habil.sc.ing. Gaida Sedmale
Rīgas Tehniskā universitāte

Profesore, Dr.sc.ing. Līga Bērziņa-Cimdiņa
Rīgas Tehniskā universitāte

Dr.habil.chem. Tālis Millers
LZA īstenais loceklis

APSTIPRINĀJUMS

Es apstiprinu, ka esmu izstrādājis/dotā promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskā universitātē inženierzinātņu doktora grāda iegūšanai. Promocijas darbs nav iesniegts nevienā citā universitātē zinātniskā grāda iegūšanai.

Natalja Žilinska

Datums

Promocijas darbs ir uzrakstīts latviešu valodā, satur ievadu, literatūras apskatu, metodisko daļu, eksperimentālo daļu, secinājumus un literatūras sarakstu, kas ietver 140 literatūras avotus. Darbs sastāv no 129 lappusēm, 72 attēliem un 31 tabulas.

Tēmas aktualitāte. Viens no materiālzinātnes uzdevumiem ir iegūt tādas 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 nitrīdu saturošai keramikai ir ļoti plašs pielietojuma spektrs, sākot ar elektronisko rūpniecību un beidzot ar aviācijas, kosmisko un auto rūpniecību [1]. Silīcija nitrīda un sialonu keramikai ir raksturīga [2] :

- augsta mehāniskā izturība augstās temperatūrās;
- laba siltumvadītspēja;
- ķīmiskā izturība oksidējošā vidē, skābēs;
- stabilitāte metālu (Al, Mg, Zn, Pb) kausējumos;
- 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. Lielī 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.

Darba mērķis.

Noskaidrot silīcija nitrīdu saturošu daļiņu nanokompozītu saķepināšanas likumsakarības salīdzinājumā ar rūpniecisko pulveru kompozītiem un noteikt iegūto materiālu parametrus (īpašības un mikrostruktūru) atkarībā no izmantotajām 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.

Zinātniskā nozīmība un novitāte

- 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 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 mehāniskās īpašības 1000 °C ekspluatācijas temperatūrā.

Darba praktiskais pielietojums

- Darba rezultāti izmantoti antifrikcijas materiālu, t. sk., 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.

Darba aprobācija

Promocijas darba zinātniskie sasniegumi un galvenie rezultāti prezentēti:

20 starptautiskās zinātniskās konferencēs;

23 zinātniskās publikācijās, t.sk. 12 referējamās zinātniskajos žurnālos.

LITERATŪRAS APSKATS

Literatūras apskata daļā iztirzāti jautājumi par Si_3N_4 kristālisko struktūru un īpašībām, fāžu pārejām [4], tradicionālām un nanopulveru silīcija nitrīda ieguves metodēm, keramikas iegūšanas metodēm, kā arī Si_3N_4 saturošas keramikas īpašībām un iespējamiem pielietojumiem.

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 . Aizvietojot 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 $\text{Si}_{6-z}\text{Al}_z\text{O}_z\text{N}_{8-2z}$, kur „z” var

mainīties no 0 līdz 4,2. α - sialons ir otrs cietais šķīdums, kas veidots uz α -Si₃N₄ struktūras bāzes. Šī cietā šķīduma formula ir M_xSi_{12-(m+n)}Al_(m+n)O_nN_{16-n}, kur M ir metāla jons ar vērtību p+ un x = m/p, bet m raksturo Si-N saišu skaitu α - Si₃N₄ (nitrīdā), kuras ir aizvietotas ar Al-N saitēm, un n raksturo Si-N saišu skaitu, kas aizvietotas ar Al-O saitēm [5].

Pašlaik līdztekus tradicionālām silīcija nitrīda sintēzes metodēm zināmās nano- Si₃N₄ ieguves metodes ir mehanokīmiskā sintēze (augsti enerģētiskā malšana) [6], lāzera sintēze [7] un plazmas sintēze [8].

Si₃N₄ un uz tā bāzes veidoti kompozīcijas pulveri tiek izmantoti konstrukcijas keramikas ieguvei. Pašlaik sagaidāms straujš keramisko konstrukcijas materiālu pielietojuma un tātad arī ražošanas apjomu pieaugums. 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 sieniņas siltuma un elektroizolācijas materiālu.

Izteikto Si₃N₄ kovalento saišu dēļ blīvas keramikas iegūšana ar klasisko saķepināšanas paņēmieni - presētu pulveru karsēšanu - praktiski nav iespējama. Galvenais iemesls tam ir ārkārtīgi zemais silīcija un slāpekļa difūzijas ātrums (1400 °C temperatūrā, attiecīgi, D_{Si} ~0,5x10⁻¹⁹ m²·s⁻¹ un D_N ~6,8x10⁻¹⁰ m²·s⁻¹) tilpumā vai uz Si₃N₄ graudu virsmas [9].

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 [10]. Diemžēl augstās temperatūrās Si₃N₄ 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., Y₂O₃, Al₂O₃, MgO, ZrO₂, CaO, SrO vai oksīdu maisījumus ar neoksīdu savienojumiem, piem., AlN, ZrN un Mg₃N₂.

Piedevu daudzumu un sastāvu galvenokārt nosaka empīriski. Piedevām ir jāveido eitektika ar Si₃N₄ temperatūrā, kas ir zemāka par saķepšanas temperatūru.

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 Si₃N₄ keramikas īpašības [9, 10]. Pēdējos gados vispārēju atzinību silīcija nitrīda keramikas saķepināšanā ir guvusi kompozīcija Si₃N₄ - 6 mas.% Y₂O₃ - 3 mas.% Al₂O₃, kura veicina blīva materiāla ieguvei un augsttemperatūras fāžu veidošanos uz graudu robežvirsmas.

Si₃N₄/SiC materiāli ir iegūti ar karsto presēšanu [11, 12, 13]. Si₃N₄/SiC saturošās keramikas priekšrocība, salīdzinot ar silīcija nitrīda keramiku, ir palielināta izturība [14, 15]. Tā var pamatot ar to, ka SiC daļiņas samazina anomālo graudu augšanu. Šis efekts palielinās, samazinoties graudu izmēram un palielinoties SiC tilpuma daļai.

Ir radīti daudzi kompakta materiāla iegūšanas paņēmieni (saīsinātie apzīmējumi Si₃N₄ gadījumā):

- reaktīvā saķepināšana – RBS (reaktīvi saistītais Si_3N_4 – RBSN);
- bezspiediena saķepināšana– 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).

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. Tomēr, neskatoties uz pielietoto saķepināšanas metožu daudzveidību un ievērojamo progresu Si_3N_4 saturošas keramikas izstrādē, nanoizmēru daļiņu kompozītu saķepināšanas likumsakarības ir pētītas nepietiekoši un iegūtie rezultāti bieži ir pretrunīgi.

PARAUGU PAGATAVOŠANA UN PĒTĪŠANAS METODES

Silīcija nitrīda un to saturošu kompozīciju nanopulveri. Silīcija nitrīda nanopulverus un to saturošas kompozīcijas (Si_3N_4 -6% Y_2O_3 -3% Al_2O_3 , Si_3N_4 - Y_2O_3 - Al_2O_3 - AlN , Si_3N_4 - AlN , Si_3N_4 - SiC un Si_3N_4 - 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/šķīduma fāzes [16, 17]. Sintezēto nanopulveru un kompozītu raksturojums dots 1.tabulā.

1. tabula

Kompozītos izmantoto nanopulveru ķīmiskais un fāžu sastāvs

Pulveru kompozīcijas	Ķīmiskais sastāvs, masas%								Fāžu sastāvs	S_{sp} , m ² /g
	Si_3N_4	Al_2O_3	Y_2O_3	ZrO_2	TiN	SiC	Si_{inh}	O		
Si_3N_4 -6 Y_2O_3 -3 Al_2O_3	88,6	3,0	6,0	-	-	-	0,5	-	α -, β - un am. Si_3N_4	65
Si_3N_4 - SiC	10,6	-	-	-	-	86,4	0,8	2,0	β - SiC ; am. Si_3N_4	36
Si_3N_4 - TiN	88,0	-	-	-	9,0	-	0,7	2,3	am. Si_3N_4 , TiN (zīmes)	60
TiN	-	-	-	-	98,2	-	-	1,8	TiN kub.	40
ZrO_2	-	-	-	99,5*-	-	-	-	-	70% tetrag., 30% monokl.	30
Al_2O_3	-	100	-	-	-	-	-	-	δ -, Θ - Al_2O_3	50
Y_2O_3	-	-	100	-	-	-	-	-	30 % kub., 70% monokl.	20

*pārējais ir adsorbētās gāzes

Sintezētajam Si_3N_4 nanopulverim ir raksturīgas neregulāras formas daļiņas ar vidējo daļiņu izmēru 30-40 nm un pulvera īpatnējo virsmu 50-70 m^2/g . Pulveris sastāv no α - un β - Si_3N_4 (pārsvarā attiecībā 1:1) un rentgenamorfās daļas. Atkarībā no īpatnējās virsmas amorfās fāzes saturs svārstās 60-80 masas % robežās.

Kā $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ pulveru kompozīcija darbā izmantots sastāvs ar 6 mas. % Y_2O_3 un 3 mas.% Al_2O_3 , kuras īpatnējā virsma bija 65-70 m^2/g , kas atbilst vidējam daļiņu lielumam – 30-35 nm. $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$, TiN, ZrO_2 , TiN- Si_3N_4 nanopulveri izmantoti, lai noteiktu to nozīmi $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ nanokompozīta saķepināšanā un keramikas īpašību uzlabošanā.

Plazmā iegūtie $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$ un $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ nanopulveri sastāv no TiN un SiC daļiņām un smalkākām, Si_3N_4 daļiņām. Grūtāk kustošā fāze (SiC vai TiN) pārsvarā ir pārklāta ar Si_3N_4 slānīti. Raksturīga plazmā sintezēto kompozītu iezīme ir zemā Si_3N_4 , Al_2O_3 kristalizācijas pakāpe.

Silīcija karbīdu saturošās nanokompozīcijas. Pētījumos izmantoti $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ nanopulveri ar dažādu SiC saturu (A un B sērija) un to kompozīcijas ar oksīdu piedevām ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$), kā arī atsevišķi oksīdi – Al_2O_3 un Y_2O_3 , kas visi iegūti augstfrekvences plazmā. Iegūto nanopulveru raksturojums dots 2. tabulā (Al_2O_3 un Y_2O_3 - 1. 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 β -SiC un daudz smalkāka, pārsvarā rentgenamorfa Si_3N_4 .

2. tabula

Izmantoto SiC saturošo nanopulveru ķīmiskais sastāvs un daļiņu izmērs

Sērija	Nanopulveris	Ķīmiskais sastāvs, masas %						S_{sp} , m^2/g
		SiC	Si_3N_4	Al_2O_3	Y_2O_3	Si _{brīvs}	C _{brīvs}	
A	SiC-Si ₃ N ₄	10,0	85,5	-	-	0,6	-	53
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
B	SiC-Si ₃ N ₄	80,0	11,5	-	-	0,8	8,0	60
B	SiC-Si ₃ N ₄	87,7	9,5	-	-	0,3	0,3	40
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
C	SiC-Si ₃ N ₄	74	18	-	-		8,0	50
C	SiC-Si ₃ N ₄	80	20				0	40

Sialonus veidojošo 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% Si_3N_4 -10%AlN, 73% Si_3N_4 -27%AlN), AlN- Y_2O_3 (90%AlN-10% Y_2O_3), $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-AlN-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$. To raksturojums dots 3. tabulā.

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. To īss raksturojums dots 4. tabulā. Firmas UBE silīcija nitrīda kristalizācijas pakāpe ir 99% un tas satur 97% α - Si_3N_4 . No rūpnieciskiem pulveriem izgatavoto paraugu apzīmējumam pievienots burts „R”.

Paraugu sagatavošana saķepināšanai. Pētījumos par otrās fāzes piedevu lomas noskaidrošanu silīcija nitrīda kompozīcijās par galveno silīcija nitrīda sastāvu izvēlēta Si_3N_4 - 6 % Y_2O_3 - 3 % Al_2O_3 nanokompozīcija, kas izmantota par atskaites sastāvu. Kā otrā fāze izmantota 10 mas. % TiN, ZrO_2 vai SiC (90 % SiC - 10 % Si_3N_4 formā) nanopulveru piedeva. Sastāvus mehāniski samaisa bumbu dzirnavās. Līdzīgā veidā pagatavots tāda paša sastāva maisījums no Si_3N_4 - 10 % TiN ar Y_2O_3 un Al_2O_3 piedevām.

3. tabula

Sialonu ieguvei izmantoto nanopulveru ķīmiskais sastāvs un daļiņu lielums

Pulveru kompozīcija	Ķīmiskais sastāvs, masas % *					$S_{\text{sp}}, \text{m}^2/\text{g}$	d_{50}, nm
	Si_3N_4	AlN	Al_2O_3	Y_2O_3	Si _{brīv} vais		
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

4. tabula

Pētījumos izmantoto rūpniecisko pulveru raksturojums

Savienojums	Marka	Firma	$S_{\text{sp}}, \text{m}^2/\text{g}$	$d_{50}, \mu\text{m}$	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	

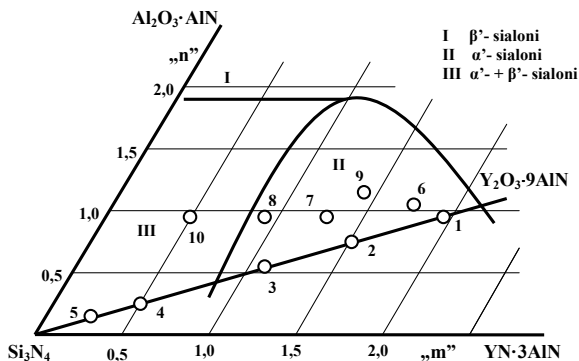
Si₃N₄-SiC kompozīciju gadījumā pētīta saķepināšanas piedevu ievadīšanas veida ietekme uz materiālu kompaktēšanos un īpašībām. Tika izmantoti trīs dažādi šo pulveru kompozīcijas (maisījums ar 3,5 % Y₂O₃ un 7 % Al₂O₃) ieguves veidi: 1) atsevišķu nanokomponentu (SiC-Si₃N₄ un oksīdu piedevas) mehāniska sajaukšana 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 ķīmiski izgulsnētu oksīdu piedevas, plazmā iegūtās Si₃N₄/SiC nanodaļiņas ar ultraskaņu disperģētas etanolā un samaisītas ar alumīnija un itrija nitrātu šķīdumu. Izgulsnēšana regulēta, pievienojot NH₄OH. Iegūtais maisījums mazgāts, un hidroksīdi sadalīti, karsējot argona atmosfērā.

Sialoniem ir veidotas divas paraugu sērijas: vispirms veica atsevišķus pētījumus brīvi izvēlēšanās vietās sialonu eksistences apgabalā (A sērija) un pēc tam veikti sistemātiski visa sialonu eksistences apgabala pētījumi (B sērija).

A sērijas sialonu sastāvi fāžu diagrammā [18] Si₁₂N₁₆ - Al₁₂O₁₂N₄ - Y₄Al₁₂N₁₆ (1.a att.) izvēlēti gan pa līniju Si₃N₄ - Y₂O₃·9AlN (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.

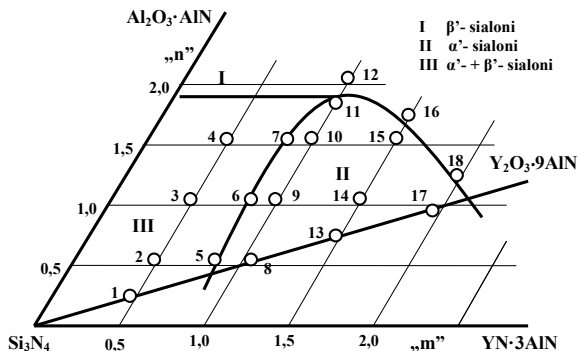
Nanokompozīciju (A1...A5) sastāvus gatavoja no Si₃N₄ un nanokompozīcijas 10 % Y₂O₃ - 90 % AlN. Tas nozīmē, ka Y₂O₃·9AlN saturs samazinās, pieaugot parauga numuram (kārtas skaitlim). Sastāvam A3 atbilstošs paraugs A3* ir gatavots no Si₃N₄-AlN un Y₂O₃ nanopulveriem. Paraugi no A6 līdz A10 ir ar lielāku skābekļa saturu un fāžu diagrammā atrodas ārpus līnijas Si₃N₄ - Y₂O₃·9AlN. Šos sastāvus gatavoja no Si₃N₄-AlN (paraugi no A6 līdz A8) un Si₃N₄-AlN-Al₂O₃-Y₂O₃ (paraugi A9 un A10) nanokompozītiem un neliela daudzuma AlN, Y₂O₃ un Al₂O₃ pulveru piedevām sastāvu koriģēšanai. Tāda paša sastāva kompozīcijām no rūpnieciskajiem pulveriem pie apzīmējuma pievienots indekss „R”: A1R ... A10R.



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

Otrajā eksperimentu sērijā (B sērija) izgatavotas 18 dažāda sastāva Y saturošas α -sialonu kompozīcijas saskaņā ar formulu $Y_{m/3}Si_{12-(m+n)}Al_{m+n}O_nN_{16-n}$ vai α -sialonu apgabala tuvumā. Šie sastāvi ir attēloti fāžu diagrammā Si₁₂N₁₆ - Al₁₂O₁₂N₄ -

$Y_4Al_{12}N_{16}$ (**1.b.** att.). Tādējādi gala kompozīcijas var sastāvēt vai nu no vienfāzes α -sialona vai α - + β - sialonu kompozīcijas saskaņā ar fāžu diagrammu [18].



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

B sērijas sastāvu izgatavošanai izmantota Si_3N_4 – 27 masas % AlN nanokompozīcija, kā arī Al_2O_3 , Y_2O_3 un Si_3N_4 nanopulveru piedevas sastāvu koriģēšanai.

Visas pētījumos izmantotās kompozīcijas ieguva, izvēlētos paraugu sastāvus sasverot ar precizitāti līdz 0,001g un 15 st. mehāniski sajaucot bumbu dzirnavās. Vienīgi B sērijas sialonu sajaukšanai izmantotas planetārās dzirnavas. Izmantots polietilēna trauks un silīcija nitrīda lodes. Kā dispersijas vide izmantots izopropanols. Izmantojot parastās saķepināšanas paņēmieni, maisījumiem vēl pievienoja 2 masas % stearīnskābes, lai uzlabotu paraugu presējamību. HP un SPS procesos plastifikatoru nelieto. Pēc sajaukšanas masu 1 stundu apstrādāja ar ultraskaņu, lai kavētu aglomerātu atkārtotu veidošanos, un vēl 2 stundas sajauc bumbiņu dzirnavās. Tāpat apstrādāja arī plazmā iegūtās nanokompozīcijas, piem., Si_3N_4 -6% Y_2O_3 -3% Al_2O_3 .

Pēc sastāvu samaisīšanas tos žāvēja 80 °C temperatūrā un sijāja caur 200 μ m sietu. 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 slāpekļī. 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 %.

Keramisko materiālu ieguves metodes:

1) Tradicionālā bezspiediena saķepināšana. Parastās bezspiediena saķepināšanas režīmos paraugus apdedzināja slāpekļa atmosfērā temperatūru intervālā 1000-1750 °C, izotermiski izturot 2 stundas, temperatūras celšanas ātrums 10°/min. Procesu līdz 1000 °C veica vakuumā, lai maksimāli atbrīvotu daļiņu virsmu no adsorbētām gāzēm, galvenokārt – skābekļa. Paraugus atdzēsē kopā ar krāsnī.

2) Karstā presēšana. Pulveru saķepināšanas režīmi pamatā bija šādi: saķepināšana slāpekļa atmosfērā pie temperatūras celšanas ātruma 10°/min. un presēšanas slodzes-30 MPa. Saķepināšanas temperatūra bija 1750, 1800, 1850 un 1910 °C, bet izotermiskās izturēšanas ilgums 1 vai 2 stundas.

3) Karstā presēšana augstos spiedienos. Kompaktus materiālus ieguva augstspiediena karstās presēšanas iekārtā (presēšanas spiediens līdz 10 GPa un saķepināšanas temperatūra līdz 1800 °C). Paraugu (diametrs 2 mm un augstums 3 mm) iepresēja rēnija kapsulā un MgO cilindrā, kurā nostiprināja arī W/Re termopāri. Visu bloku ievietoja MgO saturošas keramikas oktaedrā, kuru aptver 8 kubiski WC bloki. Šī konstrukcija kopumā pārnēs spiedienu no preses uz paraugu. Paraugus līdz nepieciešamajam spiedienam saspieda 3,5 stundu laikā un šajā spiedienā turēja 2 stundas. Pēc tam spiedienu 15 stundu laikā pazemināja līdz normālam spiedienam. Paraugu karsēšanu veica (temperatūras celšanas ātrums 100 °C/min, izturēšanas ilgums – līdz 10 min.) maksimālajā darba spiedienā.

4) Saķepināšana saules enerģijas krāsnī. Temperatūras celšanas ātrums līdz saķepināšanas temperatūrai (1600 – 1750 °C) bija robežās no 30 līdz 180 °C/min. Izturēšanas laiks slāpekļa atmosfērā saķepināšanas temperatūrā no 10 līdz 60 min.

5) Dzirksteļizlādes plazmas saķepināšana (SPS). SPS saķepināšana veikta ar divām dažādām iekārtām. SiC saturošie sastāvi kompaktēti ar iekārtu HP D 25/1, kas strādāja temperatūrās līdz 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. Iekārta SPS-825.CE izmantota sialonu kompaktēšanai: temperatūras celšanas ātrums līdz 1600 °C 100 °/min, no 1600 °C līdz 1700 °C – 50 °/min, izotermiskās izturēšanas laiks 1700 °C – 5 min, presēšanas spiediens 30 MPa. Saķepināšana veikta vakuumā. Strāvas pulsācijas ātrums bija 14 impulsi sekundē.

Nanopulveru un materiālu pētīšanas metodes.

Pulveru ķīmiskais sastāvs (N, C, Si_{brīvais}, Y, Al, Ti) noteikts ar ķīmisko analīzi. Pulveru īpatnējā virsma noteikta ar BET argona adsorbcijas - desorbcijas metodi.

Daļiņu izmērs un morfoloģija noteikta ar caurstarojošo elektronu mikroskopu (TEM) Philips CM20.

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

Saķepināto paraugu blīvuma un vaļējās porainības noteikšanai izmantoja Arhimēda metodi. Saķepināto SiC paraugu blīvumu analizēja arī ar dzīvsudraba imersijas (iegremdēšanas) metodi.

Saķepināto paraugu mikrostruktūru analizēja ar skenējošo elektronu mikroskopu (SEM) (Hitachi, S4800 un Supra 40VP, Zeiss, HR-SEM).

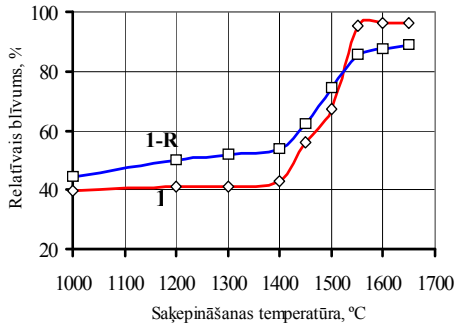
Paraugu cietību (HV₁, slodze 9,8 N un HV₅, slodze 49 N) un stigrības koeficientu (K_{1c}, slodze 98 N) noteica ar Vikersa metodi, lieces izturību – ar trīspunktu papēmienu istabas temperatūrā un 1000 °C.). Paraugus pēc saķepināšanas sagrieza stienīšos 5x5x45 mm, slīpēja un pulēja.

REZULTĀTI UN TO IZVĒRTĒJUMS

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

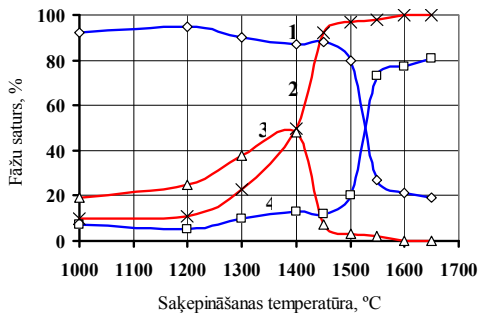
Si₃N₄ nanopulverus saturošu materiālu bezspiediena saķepināšanas likumsakarības. Pētījumos noskaidrota plazmā sintezētā Si₃N₄ – 6%Y₂O₃ – 3%Al₂O₃ nanokompozīta saķepināšanas likumsakarības, salīdzinot ar rūpniecisko pulveru saķepšanu. Nano- Si₃N₄ – 6%Y₂O₃ – 3%Al₂O₃ paraugu relatīvā blīvuma

izmaiņas bezspiediena saķepināšanas procesā ir attēlotas 2. 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. 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.



2. att. Si_3N_4 -6% Y_2O_3 -3% Al_2O_3 paraugu relatīvā blīvuma atkarība no saķepināšanas temperatūras: 1- nanokompozīts, 1-R-kompozīts no rūpnieciskiem pulveriem

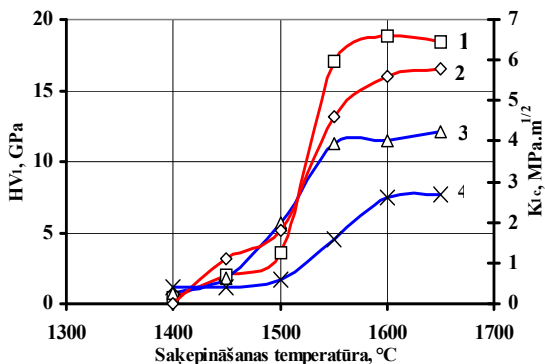
Vienlaikus ar materiāla kompaktēšanos notiek arī kristalizācijas (nanopulveru gadījumā) un fāžu pārejas procesi. Silīcija nitrīda keramikā no rūpnieciskiem pulveriem izteiktu α -/ β - Si_3N_4 fāžu pāreju novēro 1500-1550 °C temperatūrās (3. att.). Nanopulveriem temperatūrās līdz 1400 °C notiek amorfā silīcija nitrīda kristalizācija (α - un β - Si_3N_4 veidošanās). α -/ β - Si_3N_4 fāžu pāreju nanopulveru gadījumā novēro 1400-1450 °C temperatūrā.



3. att. Si_3N_4 -6% Y_2O_3 -3% Al_2O_3 pulvera kompozīcijas fāžu sastāva izmaiņas saķepināšanas gaitā paraugiem „1” (2,3) un „1-R” (1,4): 1,2 - α - Si_3N_4 , 3,4 - β - Si_3N_4

Blīvuma, mikrostruktūras un arī fāžu pāreju izmaiņas saķepināšanas gaitā ietekmē arī materiāla mehānisko īpašību (cietība HV_1 un stīgības koeficients K_{1c}) izmaiņas (4. att.).

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 : HV₁ 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).



4. att. Materiālu īpašību (cietība HV₁ (1,3) un stigrības koeficients K_{1c} (2,4)) izmaiņas atkarībā no saķepināšanas temperatūras Si₃N₄-6%Y₂O₃-3%Al₂O₃ materiāliem „1” (1,2) un „1-R” (3,4)

Salīdzinājumā ar rūpniecisko pulveru keramiku, nanokompozītu saķepināšana 1600 °C augstās temperatūrās nodrošina stigrības koeficienta pieaugumu vairāk kā divas reizes un cietības pieaugumu par 50%, ko nosaka atšķirīgs blīvums, mikrostruktūra un fāžu sastāvs.

Silīcija nitrīdu saturošu nanopulveru saķepināšana saules krāsnī. Saķepināšanas pētījumi saules enerģijas krāsnī ir veikti ar to pašu Si₃N₄-6 %Y₂O₃ -

5. tabula

Paraugu „1” relatīvais blīvums (ρ) un cietība (HV₁) atkarībā no saķepināšanas parametriem (sākuma blīvums 39,8 %)

Temperatūras ceļš 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%Al₂O₃ nanokompozīciju. 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.

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 (5. tab.), bet 1700 °C temperatūrā veidojas jau samērā blīva keramika.

Blīvu no rūpnieciskiem pulveriem iegūtu materiālu nav iespējams iegūt pat 1750 °C, izotermiski izturot 60 minūtes.

Kopumā nanokompozītu saķepināšanā saules krāsnī 1750 °C augstā temperatūrā 10 – 60 min laikā iegūtas keramikas blīvums un mehāniskās īpašības ir analogas tām, kas iegūtas nanokompozītu bezspiediena saķepināšanā 1600 – 1650 °C. Iegūtie rezultāti rāda, ka saķepināšana saules krāsnī var būt perspektīva neliela izmēra, augstas tīrības materiālu ieguvei.

Si₃N₄ nanopulverus saturošu materiālu karstās presēšanas pētījumi. Karstā presēšana, kuru plaši izmanto rūpniecisko Si₃N₄ pulveru saķepināšanā, veikta izmantojot iepriekšminētā sastāva Si₃N₄-6%Y₂O₃-3%Al₂O₃ kompozīcijas. 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 6. tabulā.

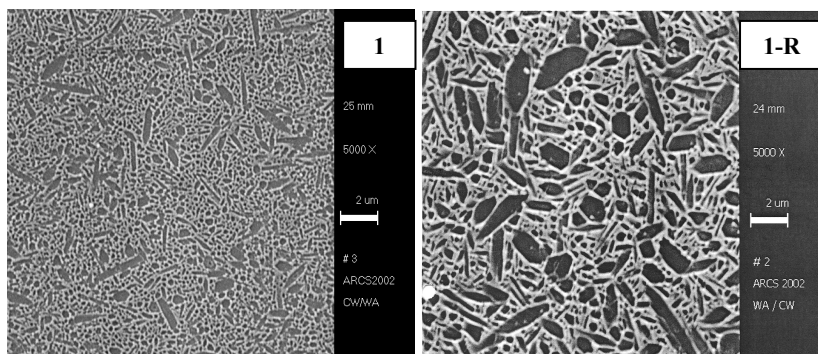
6. tabula

Ar karstās presēšanas paņēmieni iegūtu Si₃N₄-6%Y₂O₃-3%Al₂O₃ 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 tuvs 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 (5. 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) un graudu pagarinājuma pakāpe lielāka (l/d līdz 10) nekā no rūpnieciskiem pulveriem iegūtam paraugam. Tas nosaka arī augstākas materiāla mehāniskās īpašības, jo īpaši lieces izturību (6. tabula).



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

Blīvu Si_3N_4 -6% Y_2O_3 -3% Al_2O_3 keramiku no nanopulveriem var iegūt jau 1600 °C temperatūrā (gan izmantojot bezspiediena saķepināšanas paņēmieni, 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 stīgrības koeficients vēl nesasniedz savas maksimālās vērtības. Taču to nevar teikt par cietību, kas šajās temperatūrās no nanopulveriem iegūtiem paraugiem ir visaugstākā (6. tab.).

Lai pārliecinātos par otrās fāzes ietekmi uz silīcija nitrīda keramikas īpašībām, veikti pētījumi par Si_3N_4 saturošas keramikas iegūvi 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 7. un 8. tabulā.

7. tabula

1800 °C temperatūrā karsti presēto materiālu mehāniskās īpašības

Paraugs	ρ , %	$P_{\text{val.}}$, %	Mehāniskās īpašības			
			σ_{20} , MPa	σ_{1000} , MPa	HV_{10} , GPa	K_{1c} , $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$
„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

Modificējošās piedevas nodrošina atsevišķu īpašību uzlabošanu, piemēram, ZrO₂, TiN piedevas palielina K_{1C}, SiC piedeva – cietību. 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.

8. tabula

1850 °C temperatūrā karsti presēto materiālu mehāniskās īpašības

Paraugšs	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

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 [19]. Plazmoķīmiskās sintēzes procesā, strādājot slāpekļa plazmā, var iegūt 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 grūts, praktiski neiespējams variants, jo SiC saķepināšanai ir nepieciešamas temperatūras virs 1800 °C, bet šajās temperatūrās Si₃N₄ jau sadalās. Tādēļ šādu kompozīciju kompaktēšanai parasti lieto saķepināšanu paaugstinātā slāpekļa spiedienā (novērš Si₃N₄ sadalīšanos) [20] vai karsto presēšanu. Darbā ir izmantoti karstās presēšanas un SPS paņēmieni.

Pētījumos izmantoja divu sastāvu Si₃N₄-SiC nanokompozīcijas: ar 10 mas. % SiC (sērija A) un 80 mas. % SiC (sērija B), un trīs dažādus oksīdu piedevu ievadīšanas paņēmienu (9. tabula). Lai novērtētu un salīdzinātu nanopulveru saķepšanas spēju, paralēli izgatavotas tāda paša sastāva kompozīcijas no rūpnieciskiem pulveriem. Kompozīciju iegūšanas varianti attēloti 9. tabulā.

Izmantojot karstās presēšanas paņēmienu, no Si₃N₄-SiC nanokompozīcijām ar Al₂O₃ un Y₂O₃ saķepināšanas piedevām ir iegūta blīva keramika ar sīkgraudainu mikrostruktūru un labām mehāniskām īpašībām. Sastāviem ar mazu SiC saturu kompaktēšanas apstākļi ir līdzīgi kā tīra Si₃N₄ gadījumā – saķepināšanas temperatūra ap 1750 °C. Iegūto paraugu lieces izturība ($\sigma_{3p} \sim 690$ MPa) ir mazāka nekā tīra nitrīda keramikai, bet cietība ir augsta (HV₁ = 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, $K_{1C} = 5,1$ MPa·m^{1/2}, HV₁ = 19,4 - 20,0 GPa). Kompozīcijas sagatavošanas paņēmienu (oksīdu

piedevu ķīmiskā izgulsnēšana uz karbīdu nanodaļiņu virsmas un plazmas sintēze) uzrāda līdzīgu blīvumu, mikrostruktūru un mehāniskās īpašības, tomēr plazmas nanokompozītu sintēze, apvienojot vienstadijas procesā sintēzi un komponentu sajaukšanu, ir vismazāk darbietilpīga.

9. tabula

$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ kompozīciju raksturojums

Apzīm.	Paraugs	Kompozīcijas ieguves veids
A ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC (90:10) - Al}_2\text{O}_3\text{- Y}_2\text{O}_3$)		
A1	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC} + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$	mehāniskais maisījums
A2	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC-Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$	plazmas sintēze
A3	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{+SiC+Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$	rūpniecisku pulveru mehāniskais maisījums
B ($\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC (20:80) - Al}_2\text{O}_3\text{- Y}_2\text{O}_3$)		
B1	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC+Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$	mehāniskais maisījums ($C_{\text{brīvs}} = 8 \text{ mas. \%}$)
B2	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC+Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$	mehāniskais maisījums (SiC bez $C_{\text{brīvs}}$)
B3	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC-Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$	plazmas sintēze
B4	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC-Al}_2\text{O}_3 - \text{Y}_2\text{O}_3$	ķīmiski izgulsnēti oksīdi
B5	$\text{Si}_3\text{N}_4\text{+SiC+Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$	rūpniecisku pulveru mehāniskais maisījums

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

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

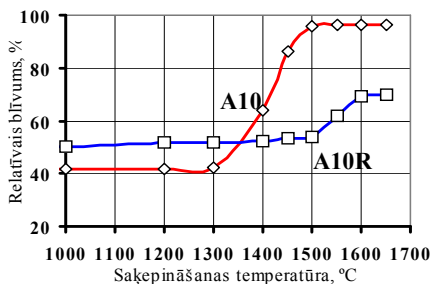
Kompaktējot SiC saturošus paraugus augstos spiedienos, iegūti materiāli ar ļoti augstu mikrociētību (līdz 35 GPa), kas varētu būt saistīts ar virsstehiometriskā SiC veidošanos [21]. Kompaktējot augstos spiedienos paraugus, kas satur brīvo oglekli, veidojas dimanta mikrokristāli, kas var sekmēt augstas izturības griežņu materiālu izstrādi.

Pētījumu rezultāti saskan ar [22] izteikto viedokli, ka keramikai no $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ 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 [23, 24]. Uz materiāla virsmas, zem oksīda slāņa veidojas $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ aizsargslānis, kas samazina tilpuma defektus - samazina piedevu migrāciju virsmas virzienā un poru rašanos.

3. Sialonu materiālu izstrāde

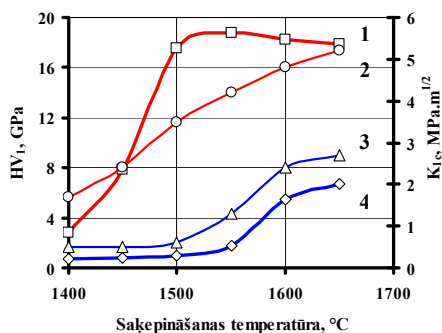
Sialonu materiālu bezspiediena saķepināšana. Kā pirmais sialona sastāvs pētīts plazmā sintezētais $\alpha\text{-}\beta\text{-}$ sialons ar sastāvu **A10** (skat. 1.a. att.). Salīdzinot ar nitrīda kompozīcijām, sialonu izejas pulvera daļiņu izmēram ir vēl būtiskāka loma materiāla saķepšanā (6. att.) – no rūpnieciskiem pulveriem iegūtu sastāvu sialonu materiālu saķepšana notiek ievērojami augstākās temperatūrās nekā silīcija nitrīda ar

piedevām saķepšana. Sialonu nanopulvera saķepšanas process sākas jau 1300 °C, bet maksimālo blīvumu paraugs sasniedz 1500 °C temperatūrā, kas ir zemāka par Si_3N_4 nanokompozītu saķepināšanas temperatūru. Rūpniecisko pulveru saķepšana sākas tikai no 1500 °C un 1650 °C temperatūrā sasniedz tikai 70% blīvumu.



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

Blīvuma un mikrostruktūras, kā arī fāžu pāreju izmaiņas saķepināšanas gaitā atspoguļojas arī materiāla mehānisko īpašību (cietība HV_1 un stigrības koeficients K_{1c}) izmaiņās (7. att.). Cietība pieaug proporcionāli materiāla blīvumam.



7. att. A10 sastāva sialonu materiāla cietības HV_1 (1,4) un stigrības koeficienta K_{1c} (2,3) izmaiņas atkarībā no saķepināšanas temperatūras materiāliem A10 (1,2) un A10R (3,4)

Sasniedzot maksimālo blīvumu (temperatūrās virs 1500 °C), nanopulveru paraugu cietība vairs nepieaug, bet, gluži otrādi, sāk nedaudz samazināties. To var izskaidrot ar graudu augšanu un iztieptu β -sialona kristālu veidošanos augstās temperatūrās [25, 26], kuru klātbūtne savukārt veicina stigrības koeficienta pieaugumu.

Sialonu kompaktēšana saules krāsnī. Ar mērķi intensificēt sialonu saķepšanas procesu un, izmantojot lielus temperatūras celšanas ātrumus un īsu saķepināšanas laiku, panākt kompaktā materiāla sīkgraudaināku struktūru, veikta paraugu saķepināšana saules enerģijas krāsnī. Pētījumos izmantota jau iepriekšējā nodaļā pētītā α -/ β - sialona kompozīcija A10. Iegūtie rezultāti attēloti 10. un 11. tabulās.

Salīdzinājumā ar Si_3N_4 – 6% Y_2O_3 – 3% Al_2O_3 nanokompozītu, kam saķepināšanas temperatūra 1600 °C nav pietiekama pilnīgai saķepināšanai, α -/ β -sialona nanopulveru saķepšana notiek ievērojami zemākās temperatūrās un 95% relatīvo blīvumu sasniedz jau 1600 °C temperatūrā (10. tab.).

10. tabula

Sialona parauga relatīvais blīvums atkarībā no saņemšanas 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

11. tabula

Sialona paraugu mehāniskās īpašības atkarībā no saņemšanas 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

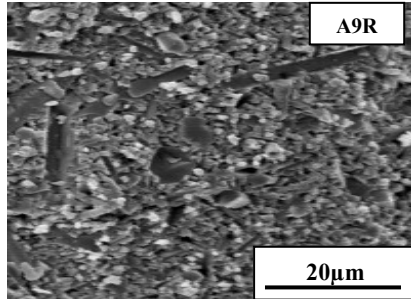
Lielā temperatūru gradienta dēļ saules enerģijas krāsnī grūti iegūt liela izmēra paraugus, tādēļ nav noteikta paraugu lieces izturība, bet ir zināms, ka adatveida kristālu veidošanās būtiski paaugstina lieces izturību [27, 28].

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 saņemšanas ilguma, tādēļ cieftība ir augsta visiem paraugiem (11. tab.). Stigribas koeficienta pieaugumu, pieaugot saņemšanas temperatūrai, var izskaidrot, tāpat, kā silīcija nitrīda gadījumā, ar izstieptu (adatveida) kristālu veidošanos temperatūrās virs 1700 °C.

Sialonu kompaktēšana ar karstās presēšanas paņēmieni.

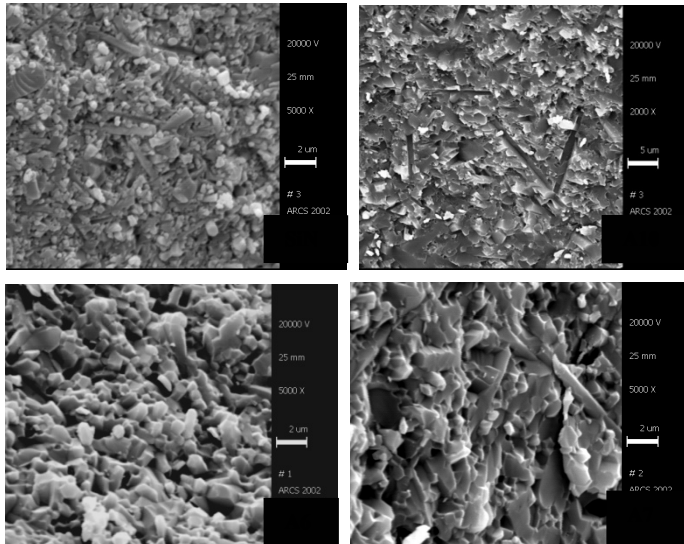
Pētījumi veikti ar sialonu paraugiem **A6**, **A7**, **A9**, **A10** un **A9R**, kas gatavots no rūpnieciskiem pulveriem.

Kā redzams **8.** un **9.** attēlos, sialonu materiālu mikrostruktūra ir atkarīga no ķīmiskā sastāva: β-silīcija nitrīdam un β-sialonam ir tipiska adatveida struktūra.



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

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, sažepinot temperatūrās līdz 1700 °C [29]).



9. att. 1800 °C temperatūrā karsti presēto paraugu mikrostruktūra (sastāvi **1a.** attēlā)

12. tabula

Ar karsto presēšanu (N₂, 2 h) iegūtās sialonu keramikas īpašības

Paraugs	T, °C	ρ , g/cm ³	P _{vol} , %	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.

Kompleksi B sērijas sialonu pētījumi ar SPS kompaktēšanas paņēmieni. SPS eksperimentu rezultāti ir apkopoti 13. tabulā. Sarukuma sākuma temperatūra ir apzīmēta ar T_{sāk}, bet sarukuma beigu temperatūra - ar T_{beigu}. Izmaiņas paraugu rentgena fāžu analīzes diagrammās, respektīvi, rentgenstaru difrakcijas maksimumu {hkl = 321} nobīde virzienā no β- Si₃N₄ maksimuma uz β- sialona maksimumu ir apzīmēta ar “XRD nobīde”.

Kā izriet no 13. 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. α- sialona apgabalā blīvi paraugi ir iegūti 1400-1500 °C.

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]	ρ [g/cm ³]	P _{val.} [%]	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- Si₃N₄ satur arī nelielu daudzumu Si₂N₂O fāzes. Dotajos eksperimenta apstākļos saķepināšanas temperatūra un, jo īpaši, īsais saķepināšanas laiks ir pārāk mazi, lai, atbilstoši fāžu diagrammai, veidotos α- vai α-/β- sialonu fāzes.

KOPSAVILKUMS

1. Izmantojot Si₃N₄ saturošu nanoizmēru un rūpniecisko pulveru bezspiediena saķepināšanu, karsto presēšanu, SPS procesu un saķepināšanu saules krāsnī, noteiktas likumsakarības, kas saista izejvielu sastāvu, daļiņu izmēru, kompozīciju sagatavošanu un saķepināšanas paņēmienu ar iegūtās keramikas fāžu sastāvu, mikrostruktūru un mehāniskām īpašībām.
2. Plazmā sintezēto Si₃N₄-Y₂O₃-Al₂O₃ nanokompozītu izmantošana atšķirtībā no rūpnieciskiem pulveriem nodrošina blīvas keramikas iegūšanu ar bezspiediena saķepināšanu un karsto presēšanu sākot no 1600 °C temperatūras.
3. Iegūtās Si₃N₄-Y₂O₃-Al₂O₃ nanokompozītu keramikas īpašības (HV₁ = 16,8 – 18,0 GPa, K_{1c} = 5,6 – 5,7 MPa·m^{1/2}, σ₂₀ = 1150 MPa, σ₁₀₀₀ = 1020 MPa) ievērojami pārsniedz no rūpnieciskiem pulveriem veidotās keramikas parametrus un tos nosaka keramikas blīvums, mikrostruktūra, iztieptu graudu veidošanās, kuru klātbūtne palielina stigrības koeficientu un lieces izturību.
4. Modificējošu nanopiedevu (ZrO₂, TiN, SiC) ievadīšana silīcija nitrīda nanokompozītos uzlabo atsevišķas keramikas īpašības, piemēram, ZrO₂, TiN piedevas palielina stigrības koeficientu, SiC piedeva - cietību.

5. SiC saturošu nanokompozītu karstā presēšanā augstos spiedienos (8 GPa) iegūta keramika ar ļoti augstu mikrociētību (35 GPa) un nesaisīta oglekļa klātbūtnē novērota dimanta mikrograudiņu veidošanās.
6. Nanokompozītu sagatavošana plazmā, apvienojot komponentu sintēzi un sajaukšanu, ir efektīva silīcija nitrīdu saturošas keramikas izejvielu sagatavošanas metode.
7. Pielietotās materiālu iegūšanas metodes var sekmīgi izmantot dažāda sastāva blīvas sialonu keramikas saķepināšanā ar teicamām mehāniskām īpašībām. Kompleksi vērtējot, vislabākās īpašības ir sastāviem ar indeksu vērtībām „m” = 1,0 – 1,8 un „n” = 0,9 – 1,2 vispārējā formulā $Y_{m/3}Si_{12-(m+n)}Al_{m+n}O_nN_{16-n}$.
8. Blīvas sialonu keramikas īpašības ir atkarīgas no fāžu sastāva un mikrostruktūras: α - , β - sialonu, izoaksiālu vai iztieptu graudu veidošanās, ko veicina saķepināšanas temperatūras paaugstināšana līdz 1700 °C.

PUBLIKĀCIJU SARAKSTS

1. Я.Грабис, И.Залите, М. Херрманн, Н. Жилинская, Т. Миллер. Тонкодисперсные порошки Si_3N_4 -SiC и материалы на их основе. – Порошковая металлургия, 1999, №.1-2, с. 7-12.
2. J.Grabis, I.Zalite, M.Herrmann, N.Zhilinska, T.Millers. Finely dispersed Si_3N_4 -SiC powders and materials on their basis. – VIII-th International Baltic Conference „Materials Engineering - 99”, Kaunas, Tehnologija, 1999, pp.28-33.
3. N.Zhilinska, I.Zalite, J.Grabis, G.Kladler. Manufacture of high temperature construction materials on the basis of nanodisperse silicon nitride, 2nd Int. Meeting on Space and Aerospace Materials Technology, Seibersdorf, 4th November 2002, Progress report of the AMTT users, 2002, pp. 17-21.
4. N.Zhilinska, J.Grabis, I.Zalite, G.Korb, G.Kladler. Manufacture of silicon nitride ceramics from nanosized particulate composites. Materials Science (Medžiagotyra), vol.8, No.4, 2002, pp.448-450.
5. N.Zhilinska, I.Zalite, J.Grabis, G.Kladler, High Temperature Construction Materials on the Basis of Nanodisperse Silicon Nitride, Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, Ed. Wiley-VCH, 2003, vol. 34, No 4, pp 327-331.
6. N.Zilinska, I.Zalite, J.Grabis, J.Rodriguez, D.Martinez. Sintering of nanosized powders on the basis of silicon nitride in a solar furnace. “Research Results at Plataforma Solar de Almeria”, Serie Ponencias, The improving human potential programme, PSA, Ciemat, Almeria, 2003, pp.95-100.
7. N.Zilinska, I.Zalite, J.Rodriguez, D.Martinez, I.Canadas. Sintering of nanodisperse powders in a solar furnace. Euro PM 2003: Congress Proceedings (Valencia, Spain), vol. 3, pp. 423-428.
8. N.Zhilinska, I.Zalite, A.Krumina, W.Costin, G.Mozden. Sintern der Materialien auf der Basis unterschiedlicher Si_3N_4 -Pulver. Verbundwerkstoffe, 14. Symposium Verbundwerkstoffe, herausgegeben von H.P.Degischer, DGM, WILEY-VCH, 2003, s.399-404.
9. F.Bulic, I.Zalite, N.Zhilinska. Comparison of plasma-chemical synthesised – SiAlON- nano-powder and conventional prepared SiAlON- powder. J. Europ. Ceram. Soc., 2004, vol. 24, No 12, pp. 3303-3306.

10. I. Zalite, N. Zhilinska, A. Krumina, G. Mozdzen, Comparison of sintering process of commercial and nanopowders of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}6\%\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}3\%\text{Al}_2\text{O}_3$. Engineering Materials & Tribology *2004, XIII-th International Baltic Conference. Riga, 2004, pp. 206-210.
11. I. Zalite, N. Zhilinska, A. Krumina. Sintering of plasma-chemically synthesized SiAlON nanopowder. Proceedings of “Nanomaterials and nanotechnologies”, First Latvian conference, March 30-31, 2005, Riga, Latvia, pp.98-103.
12. N. Zhilinska, I. Zalite, J. Grabis, Dz. Jankovica, P. Sajgalik. Influence of sintering additives on hot pressing of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ nanocomposites. Proceedings of “Nanomaterials and nanotechnologies”, First Latvian conference, March 30-31, 2005, Riga, Latvia, pp.104-108.
13. I. Zalite, N. Zhilinska. SiAlONs ceramics from commercial and nanopowders. RTU zinātniskie raksti, Sēr. 1, Materiālzinātne un lietišķā ķīmija, 10. sēj., 2005, 120.-126.lpp. (Scientific proceedings of Riga Technical University, Material sciences and applied chemistry). Izdevniecība “RTU”, Rīga, 2005.
14. I. Zalite, N. Zhilinska, J. Grabis, P. Sajgalik, R. Kirchner, G. Kladler. Hot Pressing and Spark Plasma Sintering of $\text{SiC-Si}_3\text{N}_4$ Nanocomposites. International conference “NANO ‘05”, Brno, November 8-10, Proceeding, 2005, pp. 346-349.
15. I. Zalite, N. Zhilinska, J. Grabis, A. Krumina, P. Sajgalik, R. Kirchner, G. Kladler. Ceramics from $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiC}$ nanocomposites made by hot pressing and spark plasma sintering. Latvian Journal of Physics and Technical Sciences, 2006, N2, pp. 51-58.
16. I. Zalite, N. Zhilinska, G. Kladler. $\alpha\text{-SiAlON}$ ceramic from nanopowders. Powder Metallurgy Progress, 2006, 6, No. 2, pp. 88-93.
17. I. Zalite, N. Zhilinska, A. Krumina, G. Kladler. $\alpha\text{-SiAlON}$ ceramics fabricated from nanopowders by sintering and hot pressing. Proceedings of the Estonian Academy of Sciences, Engineering, 2006, vol. 12, No.4, pp. 455-463.
18. Zalite, N. Zilinska, G. Kladler. SiAlON ceramics from nanopowders. J. of Europ. Ceram. Soc., 2008, vol. 28, (5) pp. 901-905.
19. I. Zalite, D. Frost, N. Zilinska. High-pressure hot pressing as method for obtaining of nanostructured material containing Si_3N_4 . Latvijas Ķīmijas Žurnāls, 2008, No. 1, 91.-95. lpp.
20. N. Zilinska, I. Zalite, J. Grabis. Ceramics on the basis of nanodisperse silicon nitride prepared at 1850 °C by hot pressing. Scientific proceedings of Riga Technical University, Material sciences and applied chemistry, 2008, vol.16, pp. 37-43.
21. N. Zilinska, I. Zalite. Materials on the basis of silicon nitride nanopowders. Scientific proceedings of Riga Technical University, Material sciences and applied chemistry, 2008, vol.17, pp. 13-19.
22. I Zalite., N. Zilinska, I. Steins , J. Krastins. Some SiAlONs prepared from nanopowders by spark plasma sintering. Solid State Phenomena (Nanocomposite Materials), 2009, vol. 151, pp. 240-244.
23. I.Zalite, N.Zilinska, I.Steins, J.Krastins Fine grained Si_3N_4 – containing ceramics from nanopowders. Materials Science Forum, 2010, vol. 636 – 637, pp.130–135. (Trans Tech Publications Switzerland, doi:10.4028/www.scientific.net/MSE636-637.130).

KONFERENČU SARAKSTS

“NANO ‘05” (2005, Brno), “NANOVED 2006 - NENAMAT” (2006, Stara Lesna), 15. Starptautiskā Baltijas valstu konferencē “Engineering materials & Tribology – Baltmattrīb 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 – Baltmattrīb 2010” (2010, Rīga)

CITĒTĀS 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. 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.
6. Yoshimura M., Komura O., Yamakawa A. Microstructure and tribological properties of nano - sized Si₃N₄// Scripta Materialia. - 2001. -vol. 44. - No. 8. - p. 1517 - 1521.
7. 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.
8. Upadhya 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.
9. Riley F.L.Silicon nitride and related materials// J. Am. Ceram. Soc. - 2000. - vol. 83. - No 2. - p.245 - 265.
10. Ziegler G., Heinrich J., Wotting G. Rewiew. 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.
11. Hirano T., Izaki K., Niihara K. Microstructure and thermal conductivity of Si₃N₄/SiC nanocomposites fabricated from amorphous Si--C--N precursor powders//Nanostructured Materials. – 1995. – vol. 5. - No 7-8. – p. 809-818.

12. Sternitzke M. Structural ceramic nanocomposites// Journal of the European Ceramic Society. - 1997. - , vol. 17. - No 9. - p. 1061-1082.
13. 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.
14. 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.
15. Šajgalik P., Hnatko M., Lofaj F. et al. SiC/Si₃N₄ nano/micro-composite - processing, RT and HT mechanical properties// J. of the Europ. Ceram Soc. - 2000. - vol.20. - No 4. - p. 453-462.
16. 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.
17. 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.
18. 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.
19. Substances & Technologies/ Internets. - http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=carbide_ceramics
20. 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.
21. Mykhaylyk O.O., Gadzira M.P. Superhard materiāls based on the solid solution SiC - C// J. of Material Chem. – 2001. – vol.11. – No 1. - p. 217 – 222.
22. Petzow G., Herrmann M. Silicon nitride ceramics//Structure and Bonding. - Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg. - 2002. - vol.102. - p.47 - 166.
23. Herrmann M., Klemm H., Schubert C. et al. Long term behaviour of SiC/Si₃N₄ – nanocomposites at 1400 – 1500 °C// Euro Ceramics V Key Eng. Mat. – Switzerland: Trans Tech Publications, 1997. – v. 132 – 136. – p.1977 - 1980.
24. Rendtel P., Rendtel A., Hubner H. et al.Effect of long – term oxidation on creep and failure of Si₃N₄/SiC nanocomposites// J. of Europ. Ceram. Soc. – 1999. – vol.19. – No 2. – p.217 – 226.
25. 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.
26. 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.
27. Hoffmann M.J. Relationship between microstructure and mechanical properties of silicon nitride ceramics// Pure & Appl. Chem. – 1995. – vol.67. – No 6. – p.939 – 946.

28. 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.
29. Zalite I., Zhilinska N., Kladler G. α -SiAlON ceramic from nanopowders// Powder Metallurgy Progress – 2006. –vol. 6. - No. 2. - p. 88-93.