

УДК 621.762

О. Н. Кайдаш, канд. техн. наук

Институт сверхтвердых материалов им. В. Н. Бакуля НАН Украины, г. Киев

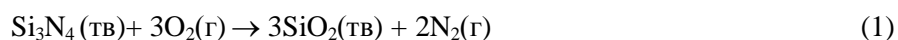
КИНЕТИКА ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ НАНОКЕРАМИКИ $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

Обсуждается кинетика высокотемпературного окисления до 1600 °С на воздухе нанокерамики $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}2\%\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\%\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}(0\text{-}10\%)\text{ZrO}_2$. Установлено, что добавки ZrO_2 существенно влияют на кинетику окисления нитридокремниевой керамики. Небольшие добавки оксида циркония повышают стойкость материала к окислению за счет образования непрерывного слоя кристобалита на поверхности раздела окалина – керамика, который служит барьером для диффузии кислорода. Повышение содержания ZrO_2 до 10% значительно снижает стойкость к окислению.

Ключевые слова: нитрид кремния Si_3N_4 , нанокерамика, стойкость к окислению.

Нитрид кремния – соединение с преимущественно сильными ковалентным межатомными связями [1]. Для его уплотнения требуются добавки оксидов Al_2O_3 , Y_2O_3 , образующие жидкую фазу в процессе спекания [2–4]. Добавка ZrO_2 улучшает прочность и вязкость Si_3N_4 -керамики [5–7]. Нашими исследованиями установлено, что использование ZrO_2 обеспечивает в спеченной нанокерамике повышение предела прочности при изгибе до 1100 МПа и вязкости разрушения до $6,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ [8]. Нитрид кремния является одной из наиболее перспективных высокотехнологичных керамик, в том числе и для режущего инструмента, поэтому стойкость к окислению является важной характеристикой материала.

Нитрид кремния термодинамически нестабилен в окислительной среде и образует пассивирующий слой SiO_2 с низкой проницаемостью для кислорода. Схематически этот процесс можно описать реакцией



Известно, что керамика $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-Si}_3\text{N}_4$ более стойкая к окислению в сравнении с $\text{MgO-Si}_3\text{N}_4$ [9] и демонстрирует более высокие механические свойства из-за фазового превращения в диоксиде циркония [5]. Однако влияние ZrO_2 на окисление Si_3N_4 -керамики до конца не изучено. В настоящей работе обсуждается кинетика высокотемпературного окисления $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ -керамики.

Материалы и методы исследования

Состав исходных композиций¹ приведен в табл. 1, технологические подробности получения материалов подробно описаны в [8].

Таблица 1. Характеристика исходных порошковых композиций

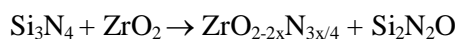
Наноконпозиция, % (по массе)	Содержание элементов, % (по массе)					
	Y	Al	Zr	Si _{общ}	Si _{своб}	C
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Y}_2\text{O}_3$	3,9	1,1	–	55,7	0,6	0,12
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}5\text{ZrO}_2$	3,8	0,9	3,5	52,7	1,2	0,11
$\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}2\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}10\text{ZrO}_2$	3,8	0,9	7,9	50,5	0,9	0,11

Исследовали плотные образцы, спеченные до относительной плотности 96–98 %. Вырезали образцы размерами 5×5×10 мм и 2,5×2,5×5 мм, их поверхность шлифовалась и полировалась. После очистки в ацетоне и спирте образцы нагревали до температуры 110 °С для испарения растворителей. Процесс окисления изучали на термоанализаторах Q-1500D и Derivatograph-C. После окисления поверхность исследовали рентгеновским фазовым (ДРОН–2) и микрорентгеноспектральными анализами (Camebax SX–50).

Результаты исследований

Рентгеновским фазовым анализом спеченного Si_3N_4 -материала определили присутствие кристаллического $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ и следов $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$. В $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2$ -материале кроме этих фаз присутствует стабилизированный Y_2O_3 тетрагональный ZrO_2 . В процессе спекания ZrO_2 взаимодействует с Si_3N_4 с образованием оксинитридов кремния и циркония [10]:

¹ Далее $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ будем обозначать Si_3N_4



Эта реакция обеспечивает присутствие дополнительного количества $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ в процессе спекания Si_3N_4 - ZrO_2 -керамики. Полученные материалы имеют нанодисперсную структуру с зернами Si_3N_4 размером 0,3–0,5 мкм и включений ZrO_2 размером до 0,6 мкм.

Образцы размером $2,5 \times 2,5 \times 5$ мм нагревали на воздухе со скоростью $20^\circ\text{C}/\text{мин}$ до температуры 1600°C . Измерение показало, что заметный прирост массы на единицу площади начинается с температуры 1000°C (рис. 1). Дальнейшее нагревание приводит к пропорциональному увеличению прироста массы. В интервале температур 1250 – 1270°C прирост массы образцов увеличивается, с температуры 1400°C для Si_3N_4 - 10ZrO_2 и 1470°C для Si_3N_4 - 5ZrO_2 увеличение резкое. Для Si_3N_4 прирост массы начинается с 1250°C и его скорость выше, чем для Si_3N_4 - 5ZrO_2 .

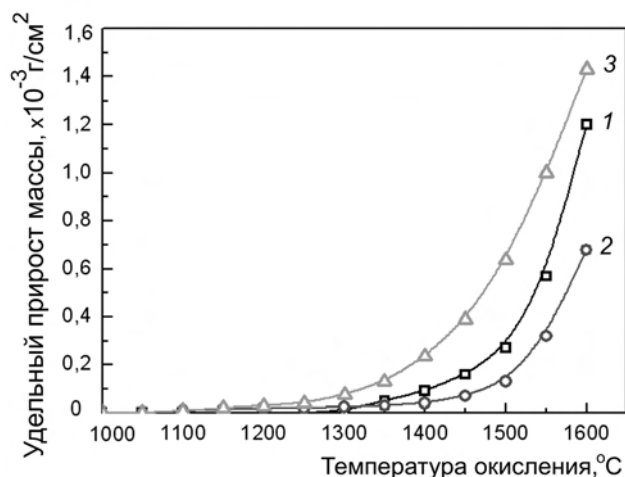


Рис. 1. Зависимости удельного прироста массы материалов от температуры окисления: 1 – Si_3N_4 ; 2 – Si_3N_4 - 5ZrO_2 ; 3 – Si_3N_4 - 10ZrO_2 . Скорость нагрева $20^\circ\text{C}/\text{мин}$

(рис. 2, а). Темная фаза состоит преимущественно из Si, O; серая – из Y, Si, O, светлая – из Zr, O и небольшого количества Y. Содержание элементов в этих фазах близко соответственно к SiO_2 , $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$, ZrO_2 . В образцах, нагретых до температуры 1380°C , количество серой фазы на наружной поверхности слоя увеличивается (рис. 2б) и при температуре 1520°C пленка β -кристобалита полностью покрывает поверхность образцов. При дальнейшем повышении температуры она плавится, и в ней растворяются серые и светлые включения (рис. 2в). Образцы размером $5 \times 5 \times 10$ мм выдерживали на воздухе при температуре 1380°C в течение 60 ч. Результаты измерения прироста массы на единицу площади показали, что окисление Si_3N_4 - 5ZrO_2 -материалов описывается параболическим законом во всем временном интервале (рис. 3). Скорость удельного прироста массы Si_3N_4 - 10ZrO_2 значительно выше, чем Si_3N_4 - 5ZrO_2 и отклоняется от параболического закона. Окисление Si_3N_4 происходит иначе. Оно начинается с потери массы, скорость которой с увеличением продолжительности окисления уменьшается. Только после окисления в течение 4 часов наблюдается прирост массы.

Результаты фазового рентгеновского анализа поверхности Si_3N_4 - ZrO_2 образцов, окисленных при температуре до 1380°C , свидетельствуют о наличии β -кристобалита (SiO_2), дисиликата иттрия ($\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$), тетрагонального диоксида циркония ZrO_2 , силиката циркония (ZrSiO_4) и оксинитрида кремния ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$). Пики, принадлежащие β - Si_3N_4 , становятся слабее с увеличением продолжительности окисления при температуре 1380°C . При этом количество $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ и ZrSiO_4 увеличивается и после окисления в течение 20 часов изменяется незначительно (рис. 4). Напротив, количество ZrO_2 постоянно уменьшается. После разрушения оксидной пленки рентгеновский фазовый анализ подслоя под окалиной выявил присутствие $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$.

Для оценки распределения элементов в оксидной пленке и подложке (исходном материале) использовали РЭМ. Приготовили шлифы под углом 30° к поверхности образца. Линия сканирования Si_3N_4 - 5ZrO_2 -образца, окисленного при температуре 1380°C в течение 60 ч, показана на рис. 5.

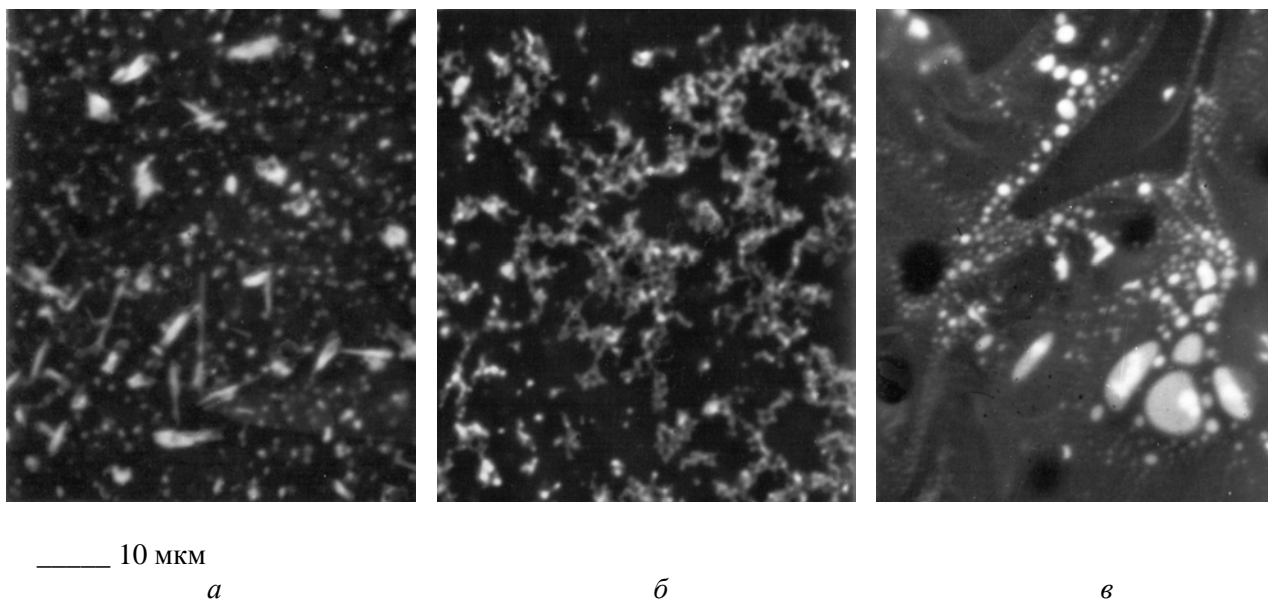


Рис. 2. Микроструктура окалина, формирующейся на $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}10\text{ZrO}_2$ -керамике при температуре окисления: а – $950\text{ }^\circ\text{C}$ за 20 ч; б – $1380\text{ }^\circ\text{C}$ за 2 ч; в – $1600\text{ }^\circ\text{C}$ за 2 мин

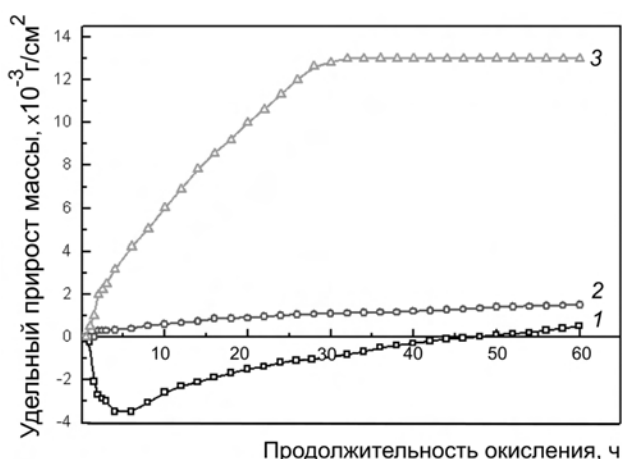


Рис. 3. Зависимости прироста массы на единицу площади от продолжительности окисления материалов при температуре $1380\text{ }^\circ\text{C}$: 1 – Si_3N_4 ; 2 – $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}5\text{ZrO}_2$; 3 – $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}10\text{ZrO}_2$

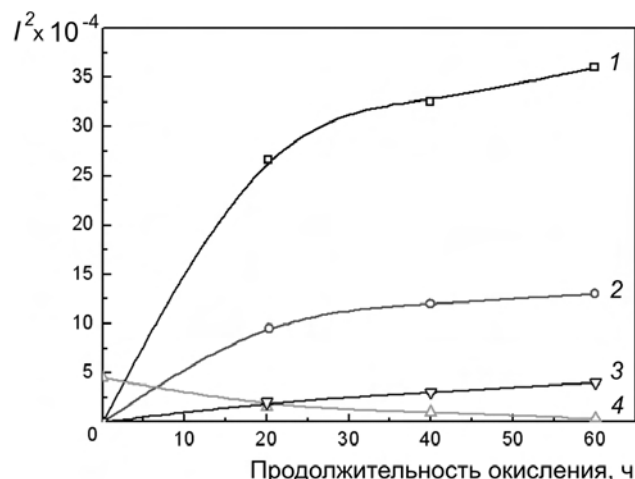
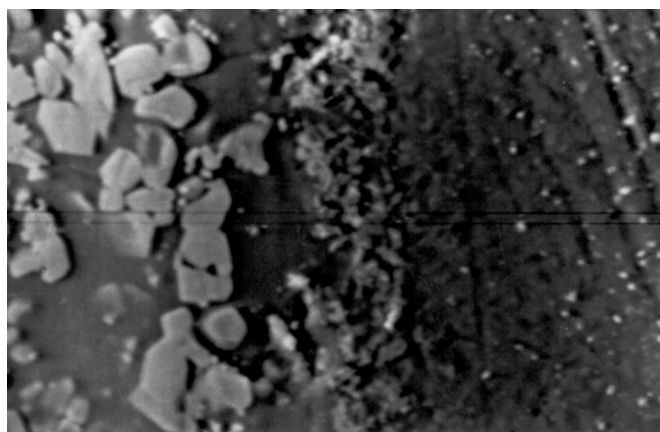


Рис. 4. Зависимость интенсивности рентгеновских пиков (I) соединений от продолжительности окисления материала $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}5\text{ZrO}_2$: 1 – $\text{Y}_2\text{Si}_2\text{O}_7$; 2 – SiO_2 ; 3 – ZrSiO_4 ; 4 – ZrO_2

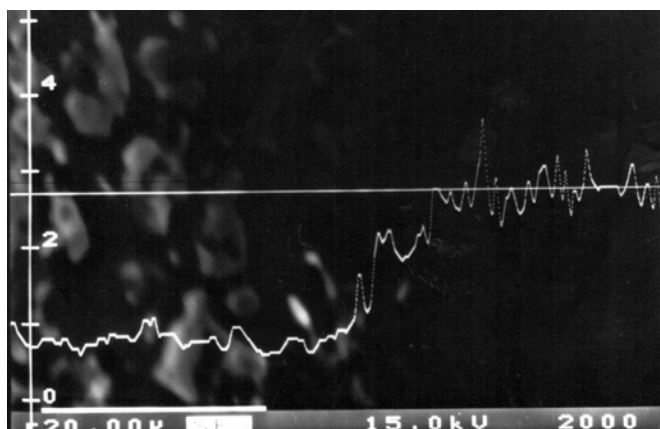
Из анализа следует, что область под стеклофазой обеднена азотом и обогащена кислородом. Результаты изучения окалина свидетельствуют о том, что дисиликат иттрия в основном преобладает ближе к поверхности раздела окалина – воздух в виде отдельных кристаллов, а кристобалит присутствует преимущественно на поверхности раздела нитридная керамика – оксидная пленка. Цирконий и алюминий практически однородно распределены по окалине и подложке.

В результате изучения структуры окалина на $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}10\text{ZrO}_2$ определили, что она богата Zr и Y и прослойка кристобалита на поверхности раздела окалина – керамика не образуется. Наружный слой окалина содержит пузырьки, по-видимому, формирующиеся при захлопывании азота.

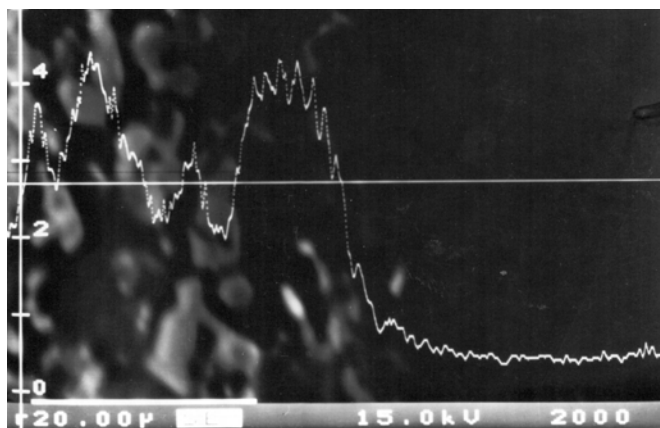
Микроструктурным анализом образцов Si_3N_4 , окисленных при температуре $1380\text{ }^\circ\text{C}$, на наружной поверхности окалина выявлено большое количество пор, вероятно, возникших в результате разрыва пузырьков с захлопнутым азотом. Микроструктура окалина, образовавшейся на образцах Si_3N_4 , близка к структуре окалина на $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}5\text{ZrO}_2$ -образцах, в которых дисиликат иттрия присутствует в основном на поверхности раздела окалина – воздух.



а



б



в

Рис. 5. Микроструктура оксидного слоя на $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-5ZrO}_2$ -керамике, окисленной при температуре 1380 °С в течение 60 ч: а – общий вид участка сканирования; распределение на межфазной поверхности окалина – керамика азота (б) и кислорода (в)

Обсуждение результатов

Состав нитридокремниевой керамики является одним из решающих факторов, определяющих процесс окисления. Зарубежные ученые предположили, что диффузия кислорода в Si_3N_4 -материалах является процессом, контролирующим скорость окисления, и поскольку в слое $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ более низкая скорость диффузии кислорода, чем в SiO_2 , он действует как диффузионный барьер. Добавки тугоплавких оксидов (Y_2O_3 , MgO , Al_2O_3) взаимодействуют с SiO_2 и образуют соответствующие силикаты, влияющие на кинетику окисления [11]. Для Si_3N_4 -керамики с оксидом магния было подтверждено, что диффузия магния является процессом, лимитирующим окисление [12]. В случае Si_3N_4 с MgO и Y_2O_3 было показано, что тонкая пленка кристобалита на межфазной поверхности Si_3N_4 -силикат, является вторым фактором, контролирующим скорость, в дополнение к миграции магния [13]. В $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Y}_2\text{O}_3$ -керамике было обнару-

жено, что непрерывный слой $Y_2Si_2O_7$, который образуется между керамикой и SiO_2 , является диффузионным барьером для кислорода [14]. Повышению стойкости к окислению также способствуют добавки редкоземельных оксидов [15, 16], образующих стойкую к окислению фазу $Re_2Si_2O_7$.

Результаты настоящего исследования показали, что добавки ZrO_2 влияют на кинетику окисления нитридокремневых материалов. Добавки ZrO_2 к Si_3N_4 образуют дополнительное количество оксинитрида кремния в процессе спекания исходного материала в соответствии с реакцией (1). Рентгеновский анализ подтвердил более высокое содержание Si_2N_2O в $Si_3N_4-ZrO_2$.

По-видимому, более высокое содержание межзеренной стеклофазы объясняет различную стойкость к окислению Si_3N_4 и $Si_3N_4-ZrO_2$. Для Si_3N_4 увеличение прироста массы наблюдается только при температуре 1300 °С, в то время как для $Si_3N_4-ZrO_2$ оно начинается с температуры 1100 °С (см. рис. 1). Первые 3 ч изотермического окисления Si_3N_4 при температуре 1380 °С наблюдается уменьшение массы (см. рис. 3). Поверхность окисленного слоя покрыта большим количеством пор, образующихся при удалении азота. Высокое содержание оксинитрида кремния в межзеренной фазе является барьером для проникновения кислорода, и это приводит к тому, что с самого начала кинетика окисления описывается параболическим законом (см. рис. 3), тогда как низкое содержание его в Si_3N_4 приводит к окислению с уменьшением массы вследствие интенсивного удаления азота до тех пор, пока не образуется достаточной толщины пленка SiO_2 . В дальнейшем наблюдается прирост массы и его скорость описывается параболическим законом.

Скорость миграции в межзеренной стеклофазе является одним из факторов, определяющих структуру окисленного слоя. При низкой температуре окисления пленка оксида содержит включения силиката иттрия (серая фаза), образующегося в результате взаимодействия между Y_2O_3 и SiO_2 и частично ZrO_2 (светлая фаза), которая присутствует в верхнем слое (см. рис. 2б).

В результате дифференциального термического анализа (ДТА) нагретых в аргоне $Si_3N_4-ZrO_2$ -материалов, обнаружены эндотермические пики при температурах 1235 и 1275 °С, что свидетельствует о появлении жидкой фазы. В жидкой межзеренной фазе скорость миграции должна значительно повыситься. В действительности накопление иттрия в виде $Y_2Si_2O_7$ в оксидном слое наблюдается уже после окисления при температуре 1380 °С в течение 2 ч (см. рис. 2б, где $Y_2Si_2O_7$ – серая фаза). Диффузия Y, Al, Zr из межзеренной фазы и их растворение в SiO_2 приводит к образованию стеклофазы следующего состава (мас. %): Si – 36,7; O – 51,0; Y – 2,0; Al – 1,7; Zr – 1,6 и малого количества (следов) Ca, K, Fe.

Изучение процесса окисления с помощью ДТА показало, что плавление оксидного слоя стеклофазы начинается при температуре 1540 °С. Жидкая фаза образуется в соответствии с известной эвтектической температурой 1539 °С в системе $SiO_2-Al_2O_3-ZrO_2$ [17]. Очевидно, миграция Y, Al, Zr из межзеренной фазы в оксидную пленку и реакции образования силикатов должны определять содержание компонентов в оксидном слое и кинетику окисления $Si_3N_4-ZrO_2$ -материалов. В исходном материале присутствуют иттрий и алюминий в межзеренной фазе, а цирконий в виде включений тетрагонального ZrO_2 . Таким образом, следует ожидать, что главным источником Y и Al, поставляющим их в оксидную пленку, является их миграция из межзеренной фазы, в то время как за образование циркониевого силиката отвечает взаимодействие между присутствующими под слоем окисленного материала ZrO_2 и SiO_2 . Его количество в оксидном слое, по-видимому, контролируется скоростью реакции (по крайней мере на начальной стадии окисления) и скоростью миграции Zr вглубь оксидной пленки. Количественное изменение этой фазы в оксидной пленке в зависимости от продолжительности окисления (см. рис. 4) показало, что увеличение содержания циркониевого силиката в общем коррелирует с уменьшением содержания диоксида циркония.

Отличительная особенность структуры оксидного слоя, образовавшегося на поверхности $Si_3N_4ZrO_2$ -керамики, состоит в том, что силикат иттрия отделен от нитрида кремния сплошным слоем кристобалита. Алюминий однородно распределен в стеклофазе оксидной пленки. Иттрий накапливается в окалине в виде $Y_2Si_2O_7$, большие включения которого наблюдаются возле поверхности раздела окалина – воздух. Тенденция иттриевого силиката накапливаться возле поверхности окалина–воздух подтверждает, что зародыши иттриевого силиката сначала образуются на исходной поверхности нитрида кремния и впоследствии служат первичными центрами роста силиката иттрия, которые в дальнейшем отодвигаются от нитрида кремния в процессе образования подслоя кристобалита. Цирконий присутствует в окалине в виде включений ZrO_2 или $ZrSiO_4$ и частично растворяется в стеклофазе.

Поскольку диффузия кислорода в кристаллическом SiO_2 – это величина, на несколько порядков ниже, чем в витрифицированном (незакристаллизованном) стекле, и в слое стеклофазы содержится большое количество трещин и пустот, он не может быть эффективным барьером перемещению

кислорода. Диффузия кислорода через кристобалит, по-видимому, может рассматриваться как фактор, контролирующей скорость окисления $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-5ZrO}_2$ -керамики.

В действительности нагревание образцов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2$ до температуры $1500\text{ }^\circ\text{C}$, как показывает рентгеновский фазовый анализ, приводит к исчезновению слоя кристобалита. Очевидно, он растворяется в стеклофазе. Как результат – существенно повышается скорость окисления (см. рис. 1). Дальнейшее плавление стеклофазы при температуре $1540\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к разрушению защитного слоя окалины.

Результаты изучения распределения азота и кислорода на межфазной поверхности окалина – керамика (Рис. 5б и 5в) и рентгеновского фазового анализа показывают присутствие оксинитрида кремния под слоем кристобалита, который, по-видимому, может быть одним из факторов влияния на скорость окисления.

Очевидно, в керамике $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-5ZrO}_2$ цирконий незначительно влияет на проницаемость слоя кристобалита. Ясно, что присутствие ZrO_2 можно рассматривать как дополнительный источник образования оксинитрида кремния в керамике. Это в конечном итоге приводит к образованию обогащенного $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ слоя на поверхности раздела керамика – кристобалит с более низкой проницаемостью для кислорода, чем SiO_2 [11]. Этим обуславливается более низкая скорость окисления в сравнении с Si_3N_4 (см. рис. 1).

Увеличение добавки ZrO_2 до 10% способствует резкому изменению стойкости к окислению нитридокремниевой керамики. Отличительной чертой структуры окалины, образовавшейся на $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-10ZrO}_2$ -керамике, является отсутствие непрерывного слоя кристобалита. Рентгеновский анализ показал более высокое содержание циркониевого силиката и значительно более низкое содержание силиката иттрия и $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ в окалине в сравнении с окалиной на $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-5ZrO}_2$. Распределение элементов на поверхности раздела окалина – керамика показывает, что окалина обогащена Zr и Y; Al однородно распределен и в окалине, и в керамике. Напротив, в керамике $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-5ZrO}_2$ концентрация Zr в окалине более высокая, чем Y, и оба элемента распределены по всей глубине окалины. Очевидно, более высокая концентрация Zr обуславливается более высокой скоростью миграции циркония в окалине из $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-10ZrO}_2$ -керамики. В действительности более высокое содержание ZrO_2 в $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-10ZrO}_2$ -керамике обеспечивает образование большего количества межзеренной фазы, что может повысить скорость миграции Zr из межзеренной фазы в окалину. Микроструктура $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-10ZrO}_2$ -керамики содержит большое количество включений в межзеренной фазе.

Таким образом, большое количество межзеренной стеклофазы в $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-10ZrO}_2$ -керамике и, как результат, высокая скорость миграции Zr и Y в окалину не обеспечивают формирования сплошного слоя кристобалита. Кристаллизация кристобалита наблюдалась преимущественно по поверхности пор. Вследствие отсутствия эффективного барьера кислород быстро проникает внутрь окалины, содержащей большое количество крупных пор. Это приводит к резкому приросту массы в $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-10ZrO}_2$ -керамике, а его зависимость от продолжительности окисления отклоняется от параболического закона (см. рис. 3). Высокая скорость окисления способствует образованию неоднородной поверхности раздела керамика – окалина с глубокими локальными участками внедрения окалины вглубь керамики. Интенсивное удаление азота из реакционной зоны по реакции (1) приводит к образованию большого количества пор и значительному разбуханию слоя окалины.

Выводы

Добавки ZrO_2 к нитридокремниевой керамике обеспечивают образование межзеренной стеклофазы и ее количество в конечном итоге определяет стойкость к окислению $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2$ -керамики.

В окисленной $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-5ZrO}_2$ -керамике на поверхности раздела окалина – керамика образуется сплошной слой кристобалита, который служит барьером для диффузии кислорода. Повышенное содержание $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ в $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-5ZrO}_2$ -керамике обеспечивает образование слоя обогащенного оксинитридом на поверхности раздела кристобалит – керамика, что снижает скорость ее окисления в сравнении с Si_3N_4 -керамикой.

В $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-10ZrO}_2$ -керамике сплошной слой кристобалита не образуется, видимо, из-за высокой скорости миграции Zr и Y из межзеренной стеклофазы в окалину. Быстрое проникновение кислорода сквозь окалину определяет высокую скорость окисления $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-10ZrO}_2$ -керамики.

Автор выражает благодарность сотрудникам Института сверхтвердых материалов НАН Украины В. Ю. Кодашу и С. Ф. Кораблеву за помощь при проведении исследований и плодотворную дискуссию.

Обговорюється кінетика високотемпературного окислення до 1600 °C на повітрі нанокераміки $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}2\%\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\%\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}(0\text{-}10\%)\text{ZrO}_2$. Встановлено, що домішки ZrO_2 істотно впливають на кінетику окислення нітридокремнієвої кераміки. Невеликі домішки оксиду цирконію поліпшують стійкість матеріалу до окислення за рахунок утворення безперервного шару кристобаліту на поверхні розділу окалини – кераміка, який є бар'єром для дифузії кисню. Підвищення вмісту ZrO_2 до 10% значно знижує стійкість до окислення.

Ключові слова: нітрид кремнію Si_3N_4 , нанокераміка, стійкість до окислення.

The oxidation behaviour of $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-}2\%\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}5\%\text{Y}_2\text{O}_3\text{-}(0\text{-}10\%)\text{ZrO}_2$ at the temperature up to 1600 °C in air has been discussed. It was found that ZrO_2 additives notably effect the kinetics of oxidation of silicon nitride ceramics. Small amount of ZrO_2 improved the oxidation resistance of material in consequence of a continuous cristobalite layer forms on the glassy scale – ceramics interface providing a barrier to oxygen diffusion. Increase of content ZrO_2 up to 10% considerably decreases resistance to oxidation.

Key words: silicon nitride Si_3N_4 , nanoceramic, oxidation resistance.

Литература

1. Pierson H. O. Handbook of refractory carbides and nitrides: properties, characteristics, processing and applications. – Noyes, Westwood, NJ : William Andrew. Publ., 1996. – 343 p. – <http://books.google.com.ua>
2. Pressureless sintering of Si_3N_4 with Y_2O_3 and Al_2O_3 / T. Hayashi, H. Munakata, H. Suzuki, H. Saito // J. Mater. Sci. – 1986. – 21, N 10 – P. 3501–3508.
3. Abe O. Sintering process of Y_2O_3 and Al_2O_3 -doped Si_3N_4 // J. Mater. Sci. – 1990. – 25, N 9. – P. 4018–4026.
4. Yeh C. H., Hon M. H. Sintering development and oxidation characterization of Al_2O_3 -doped Si_3N_4 ceramic // Ceram. Inter. – 1995. – 21, N 3. – P. 181–186.
5. Lange F. F. Compressive surface stresses developed in ceramics by an oxidation-induced phase change // J. Am. Ceram. Soc. – 1980. – 63, N 1-2. – P. 38–40.
6. Rak Z. S., van Tilborg P. J. Microstructure and mechanical properties of Si_3N_4 densified with ZrO_2 and Al_2O_3 / Silicon Nitride 93. Key Eng. Mater. – 1994. – 89-91. – P. 147–152.
7. Falk L. K. L. Development of microstructure in Si_3N_4 ceramics formed with additions of ZrO_2 , Y_2O_3 and Al_2O_3 / Silicon Nitride 93. Key Eng. Mater. – 1994. – 89-91. – P. 489–494.
8. Кайдаш О. Н., Даниленко Н. В., Верещака В. М. Влияние ZrO_2 на формирование структуры и свойств материалов из нанодисперсных композиций $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$ // Сверхтвердые матер. – 1999. – 21, N 6. – P. 67–76.
9. Dutta S., Buzek B. Microstructure, strength, and oxidation of a 10 wt% zyttrite- Si_3N_4 ceramic // J. Am. Ceram. Soc. – 1984. – 67, N 2. – P. 89–92.
10. Kim J. R., Kim C. H. Effects of ZrO_2 and Y_2O_3 dissolved in zyttrite on the densification and the α/β phase transformation of Si_3N_4 in $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-ZrO}_2$ composite // J. Mater. Sci. – 1990. – 22, N 1B. – P. 493–498.
11. Ogbuji L. U. Role of $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ in the passive oxidation of chemically-vapor-deposited Si_3N_4 // J. Am. Ceram. Soc. – 1992. – 75, N 11. – P. 2995–3000.
12. Cubicciotti D., Lau K. H. Kinetics of oxidation of hot-pressed silicon nitride containing magnesia // J. Am. Ceram. Soc. – 1978. – 61, N 11-12. – P. 512–517.
13. Andrews P., Riley F. L. The microstructure and composition of oxide films formed during high temperature oxidation of a sintered silicon nitride // J. Europ. Ceram. Soc. – 1989. – 5, N 4. – P. 245–256.
14. Plucknett K. P., Lewis M. H. Microstructure and oxidation behavior of HIPed silicon nitride // Ceram. Eng. Sci. Proc. – 1992. – 13, N 9-10. – P. 991–999.
15. The effect of additives on sintering behavior and strength retention in silicon nitride with RE-disilicate / Z. L. Hong, H. Yoshida, Y. Ikuhara et al. // J. Eur. Ceram. Soc. – 2002. – 22, N 4. – P. 527–534.
16. Additive effects on Si_3N_4 oxidation / volatilization in water vapour / E. J. Opila, R. C. Robinson, D. S. Fox et al. // J. Am. Ceram. Soc. – 2003. – 86, N 8. – P. 1262–1271.
17. On the calculation and representation of multicomponent systems / P. Doerner, L.J. Gauckler, H. Krieg et al. // Calphad. – 1979. – 3, N 4. – P. 241–257.

Поступила 2704.11.