

مروری بر خواص و ساختار سرامیک نیتريد سيليسيم به عنوان ماده‌ی مهندسی آینده

محمد بابازاده آغ اسماعیلی^{۱*}، شاهین خامنه اصل^۲

^۱ گروه مکانیک، دانشکده فنی و حرفه ای تبریز، دانشگاه فنی و حرفه‌ای
^۲ گروه مهندسی مواد، دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه تبریز



مهندس محمد بابازاده آغ
اسماعیلی، نویسنده اول مقاله،
دانشگاه فنی و حرفه‌ای،
دانشکده فنی و حرفه‌ای تبریز

* mbabazadehagh@yahoo.com

چکیده: هدف از این پژوهش مروری بررسی تحولات اخیر در رابطه با سلیکون نیتريد (Si_3N_4) و رابطه بین شرایط فرآوری، شیمیایی ترکیب، ریزساختار و خواص مکانیکی نیتريد سيليسيم می‌باشد. نیتريد سيليسيم یکی از مهمترین سرامیک‌های ساختاری است زیرا این سرامیک ترکیبی از خواص مطلوب مانند مقاومت به سایش خوب، مقاومت بخوردگی بالا، استحکام خمشی مناسب، مقاومت به شکست خوب، خزش، و سختی نسبتا بالا را دارا می‌باشد. این خواص از طریق فرایندهای فرآوری نیتريد سيليسيم زینتر فاز مایع که در آن یک ریزساختار مناسب، با ذرات نسبتا بزرگ و فازهای بین دانه‌ای حاصل می‌شوند و مکانیسم‌های تقویت و بهبود چقرمگی شکست و استحکام شکست می‌باشد. با این حال، با وجود استحکام شکست بالا، سختی و مقاومت، مواد سرامیکی Si_3N_4 هنوز هم دچار شکست‌های فاجعه بار شده و رفتار شکست این سرامیک بعنوان مانع بزرگ برای استفاده گسترده‌تر آن به عنوان یک مواد ساختاری می‌گردد.
کلمات کلیدی: سایش، چقرمگی، خزش، شکست، سختی.

۱- مقدمه

در سال ۱۹۹۴ یک مقاله را در مورد سرامیک Si_3N_4 که بر اساس بررسی‌های اینترنتی از سال‌های ۱۹۶۷-۱۹۹۲، که توسط موسسه Gmelin Staffordshire، انگلستان انجام شده بود، منتشر شد. تمامی این پژوهش‌ها به کاربردها و خواص اساسی نیتريد سيليسيم اشاره داشتند. در این پژوهش‌های منتشر شده بیشتر به نیتريد سيليسيم بعنوان یک دیرگداز توجه شده است، زیرا این ماده دارای مقاومت به شوک حرارتی مناسب (پایین بودن ضریب انبساط حرارتی پایین) خنثی بودن نسبت به اکثر فلزات مذاب، پایداری حرارتی بالا، مقاومت به سایش و فرسایش بالا با توجه به سختی مناسب شان و بعنوان یک ماده سرامیکی، استحکام شکست و چقرمگی شکست نسبتا مناسبی دارد [۱].

خلاصه‌ای از خواص نیتريد سيليسيم بصورت جدول ۱ نشان داده شده است. قدمت استفاده از نیتريد سيليسيم به سال ۱۹۵۰ در نسوزهای کوره‌های بلند می‌رسد. می‌توان گفت، در این دوره بیشترین درصد کاربرد نیتريد سيليسيم به نسوز کوره، تجهیزات ریخته‌گری پیوسته، لوله‌های راهگاهی، غلاف ترموکوپل‌ها اختصاص یافته بود. از کاربردهای دیگر نیتريد سيليسيم به استفاده از آن برای پوشش دهی ابزارهای ماشین کاری به روش CVD برای ماشینکاری فلزات سخت مثل انواع فولاد و چدن و آلیاژهای نیکل اشاره نمود [۲].

همچنین این ماده بعلت پایداری حرارتی بالا در صنایع هسته‌ای کاربرد زیادی داشته و به‌علت مقاومت بخوردگی بالا بعنوان پوشش مناسب روی فیبرهای نوری از طریق فرآیند CVD برای جلوگیری از آسیب‌های خوردگی اعمال می‌گردد [۱]. در پژوهش‌های انجام یافته توسط Mazzaocchi و همکارانش این ماده با توجه به خواص بی نظیر خود بعنوان ماده اولیه برای ساخت انواع پروتزها و اندام‌های مصنوعی و ماده اصلی مرکزی پروتزهای دندانسی مطرح و معرفی گردید [۳-۵]. در سال ۱۹۸۱ نتیجه مطالعات مروری خود را با رویکرد بررسی ترمودینامیکی و

دیگرام‌های فازی انتشار داد. مطالعات ایشان روی نیتراسیون سیلیسیم خالص کریستالی فرآیند ساخت نیتريد سیلیسیم، خواص مکانیکی، ریزساختار و مقاومت به اکسیداسیون نیتريد سیلیسیم را شامل می‌شد [۶].

جدول ۱- خواص مواد از Si_3N_4 متخلخل تحت فشار، بدون فشار و سنتر فاز مایع [۲]

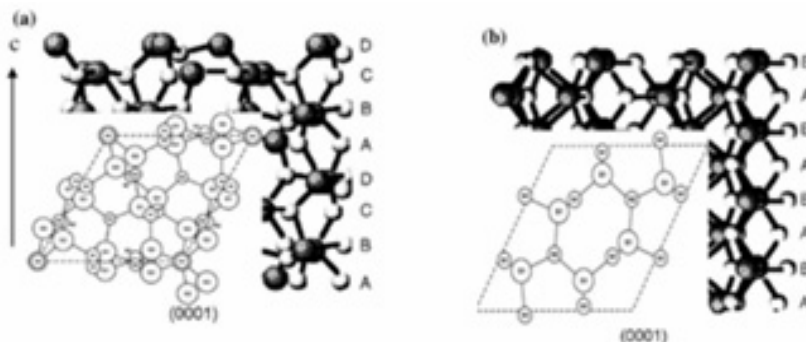
Item	Material	
	Hot pressed Si_3N_4	Pressureless sintered Si_3N_4
Density (kg/m^3)	3.07-3.37	2.8-3.4
Thermal conductivity (W/m K)	29.3	15.5
Specific heat (J/kg K)	711.756	711.756
Flexural strength (MPa)	(20 °C) 450-1200 (1400 °C) ~ 600	(20 °C) 275-1000 (1400 °C) ~ 800
Compressive strength (MPa)	4500	4000
Linear thermal expansion ($\times 10^{-6}/^{\circ}C$)	(20-1000 °C) 3-3.9	(20-1000 °C) ~ 3.5
Young's modulus (GPa)	(20 °C) 250-320 (1400 °C) 175-250	(20 °C) 195-315
Fracture toughness ($MPa m^{1/2}$)	2.8-12	3.0-10

در سال ۲۰۰۷ Hampshire مقاله‌ی مروری خود را با مطالعه روی ، ساختار و فرآیند تولید نیتريد سیلیسیم انتشار داد. در کنار تشریح ساختار کریستالی و تحولات فازی ایشان ارتباط میان ساختار و خواص نیتريد سیلیسیم را نیز تشریح نمود. Hampshire در این پژوهش خود تاکید کرد که مقداری از افزودنی در ابتدا نشان می‌دهد، تعیین شیمی فاز شیشه‌ای مرز دانه‌ها را که بر روی خواص از قبیل چقرمگی شکست، استحکام دمای بالا، مقاومت به خزش و اکسیداسیون تاثیر می‌گذارد. بعلاوه با کنترل طبیعت فازهای بین دانه‌ای، روی مورفولوژی فاز نیتريد سیلیسیم بتا که پارامتر مهمی است و روی خواص سرامیک موثر است، تاثیر می‌گذارد. همچنین مطالعات مروری ایشان مشخص نمود که در شرایط یکسان از حفرات در قطعات، در صورتی که نست شکل (فاکتور شکل) افزایش یابد، مقاومت به اشاعه ترک افزایش خواهد یافت. این نسبت یا فاکتور شکل متاثر از تعداد دانه‌های کشیده نیتريد سیلیسیم بوده و توسط سهم یا درصد افزودنی‌های مثل اکسید ایتريم (Y_2O_3) و اکسید آلومینیم (Al_2O_3) کنترل می‌شود. او بیان نمود که مقاوت به شکست و استحکام بالا می‌تواند توسط خوداستحکامی نیتريد سیلیسیم با کنترل اندازه و کسر حجمی دانه‌های فاز نیتريد سیلیسیم β با فاکتور شکل بالا در زمینه بهبود یابد.

۲- ساختار کریستالی نیتريد سیلیسیم

سیلیسیم نیتريد دارای دو شکل کریستالوگرافی است که فرم α و β نامیده می‌شوند. هر دوی این فرم کریستالی به صورت هگزاگونال هستند و دارای حجم سلول واحد یکسانی هستند اما فاصله‌ی بین صفحه‌ای D در فرم α دو برابر فرم بتاست. فرم α تصویر آینه‌ای فرم بتاست. α سیلیسیم نیتريد (فاز دما پایین) تقریباً در دمای ۱۵۰۰ درجه‌ی سانتیگراد به فرم بتا تبدیل می‌شود. این تغییر فازی به عنوان یک تغییر فاز برگشت پذیر در نظر گرفته نمی‌شود. دانسیته‌های تئوری برای فازهای α و β به ترتیب برابر است با ۳/۱۸ و ۳/۱۹.

چیدمان لایه‌های اتمی در نیتريد سیلیسیم α از لایه‌های متوالی ABCD و نوع β از تکرار لایه‌های متوالی AB تشکیل شده است. ساختار بر مبنای شبکه‌ای از چهار وجهی‌های Si_3N_4 بنا شده است. بطوری که یک اتم سیلیسیم در مرکز چهار وجهی (تتراهدرال) قرار داشته و چهار اتصال با نیتروژن دارد. چهار وجهی‌های Si_3N_4 از گوشه‌ها به یکدیگر متصل شده و هر نیتروژن بین سه چهار وجهی به اشتراک گذاشته شده است. شکل (۱) نحوه چیدمان اتمی نیتريد سیلیسیم با دو آلوتروپی α و β را نشان می‌دهد. در جدول ۲ خواص مکانیکی و فیزیکی دو آلوتروپی نیتريد سیلیسیم با دو آلوتروپی α و β مورد مقایسه قرار گرفته است.



شکل ۱- نحوه چیدمان اتمی نیتريد سيليسيم با دو آلوتروپی α و β را نشان می‌دهد.

جدول ۲- خواص مکانیکی و فیزیکی دو آلوتروپی نیتريد سيليسيم با دو آلوتروپی α و β

	Unit cell parameter (Å)		Morphology	Mechanical property	
	<i>a</i>	<i>c</i>		<i>H_{v10}</i> (GPa)	<i>K_{Ic}</i> (MPa·m ^{-1/2})
α -Si ₃ N ₄	7.748(1)	5.617(1)	Equiaxed	~20	~3
β -Si ₃ N ₄	7.617(1)	2.911(1)	Elongated	~15	~6

۳- سینترینگ سرامیک‌های نیتريد سيليسيم Si₃N₄

سرامیک‌های نیتريد سيليسيم Si₃N₄ برای حصول چگالی‌های بالا با استفاده از تکنولوژی‌های سینترینگ توام با فشار تحت عملیات سینترینگ قرا می‌گیرند. این روش‌ها اغلب شامل روش پرس گرم و پرس ایزواستاتیک گرم می‌شود. البته در مواقعی سینترینگ بدون فشار خارجی برای چگالش پودرهای نیتريد سيليسيم گزارش شده است. سینترینگ بدون فشار ترجیحا بعلت تولید قطعات با شکل پیچیده و قیمت پایین مورد استفاده قرار می‌گیرد.

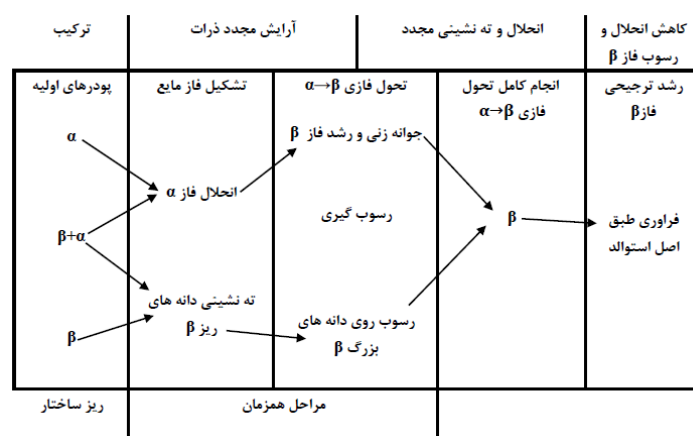
بمنظور سینترینگ دو شرط بایستی فراهم گردد: یکی اینکه سرعت نفوذ اتم‌ها به حد کافی بالا باشد و دیگری انرژی مرز دانه‌هایی که جدیداً تشکیل می‌شود به حد کافی پایین باشد یا انرژی آزاد سیستم کاهش یابد [۸]. انرژی اکتیواسیون یا فعالسازی برای نفوذ در خود جامدات با پیوند کووالانسی مثل Si₃N₄ خیلی بالاست و ضریب نفوذ در خود کم است [۹]. با توجه به خلوص بالای Si₃N₄ و ماهیت پیوند کووالانسی بین اتم‌های این ماده که باعث افزایش انرژی مرز دانه می‌گردد، حتی در دماهای بالا و زمان‌های زیاد عملاً افزایش چگالش محصولات متالورژی پودری Si₃N₄ امکان پذیر نیست. بنابراین بمنظور کاهش انرژی مرز دانه Si₃N₄ از لایه‌ای از SiO₂ روی ذرات Si₃N₄ می‌تواند باعث انجام سینترینگ شود و این اکسید نقش additive را در سینترینگ بازی کند. این مواد additive در طی فرایند سینترینگ واکنش داده و با ایجاد فاز مایع افزایش چگالی را ترغیب می‌کنند. یعنی ابتدا با آرایش مجدد دانه‌ها و بعد با ایجاد محلولی از Si₃N₄ از نوع α درون فاز مایع و سپس ته نشین شدن فاز Si₃N₄ از نوع β را که منجر به افزایش چگالی محصولات Si₃N₄ می‌شوند. در طی سینترینگ فاز مایع، فاز مایع تشکیل شده در اثر نیروی کاپیلاری (اثر موینگی) به درون حفرات و منافذ ریز نفوذ کرده و چگالش محصول را سبب می‌شود. بنابراین سرعت یا سینتیک چگالش در مرحله ته نشین شدن محلول در فرایند سینترینگ بیشتر از مرحله جامد است [۱۰].

۴- تحول آلوتروپیک $\beta \rightarrow \alpha$ در نیتريد سيليسيم

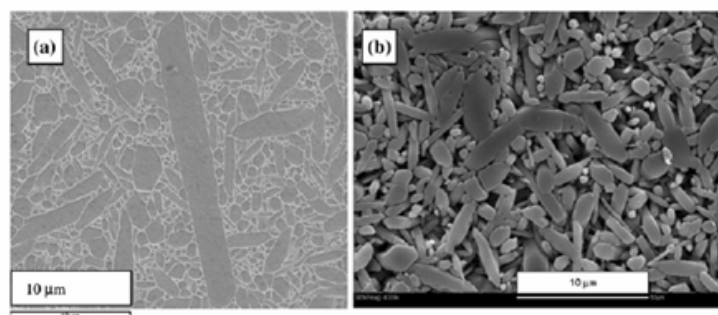
حضور فاز مایع در طی سینترینگ برای تحول فاز نیتريد سيليسيم ضروری است. وجود ذرات ریز فاز نیتريد سيليسيم α و انحلال آن در فاز مایع باعث رسوب جوانه‌های فاز β می‌شود [۱۱]. برای تشکیل فاز β از فاز α بایستی لایه C به لایه A و لایه D به لایه B مطابق شکل (۱) تبدیل شود [۱۲]. آرایش مجدد دانه‌ها باعث نفوذ در فاصله کوتاه بعلت گرادیان غلظتی ناشی از پودرای غنی از نیتريد سيليسيم نوع α که از انتقال جرم ساده سریع‌تر است، می‌شود. نفوذ عناصر نیتروژن و سيليسيم از میان فاز مایع انجام گرفته و با رسوب فاز β بصورت دانه‌های ریز ادامه می‌یابد.

با توجه به شکل (۲) مشاهده می‌شود، صرفنظر از ترکیب شیمیایی فاز اولیه ذرات Si₃N₄، اگر مقدار فاز مایع در فرایند سینترینگ کافی باشد، تحول $\alpha \rightarrow \beta$ بطور کامل رخ داده و ساختار نهایی حاصل از فاز Si₃N₄ باریک و کشیده تشکیل می‌شود. در طول زمان

سینترینگ دانه‌های Si_3N_4 نوع β با مایع واکنش داده در حال تعادل بوده و بصورت ناهمسانگرد رشد می‌کنند. رشد دانه‌های Si_3N_4 نوع β بصورت باریک در حضور فاز مایع می‌تواند با نفوذ آنها از میان مایع یا توسط واکنش در مرز فصل مشترک مرز دانه و مایع کنترل شود.



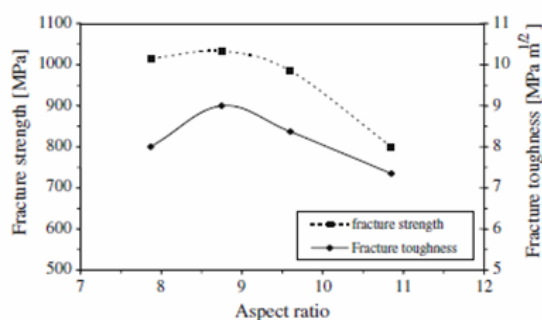
شکل ۲- تغییرات ریزساختار و تحولات فازی Si_3N_4 در طی تحول $\alpha \rightarrow \beta$ را نشان می‌دهد [۱۳].



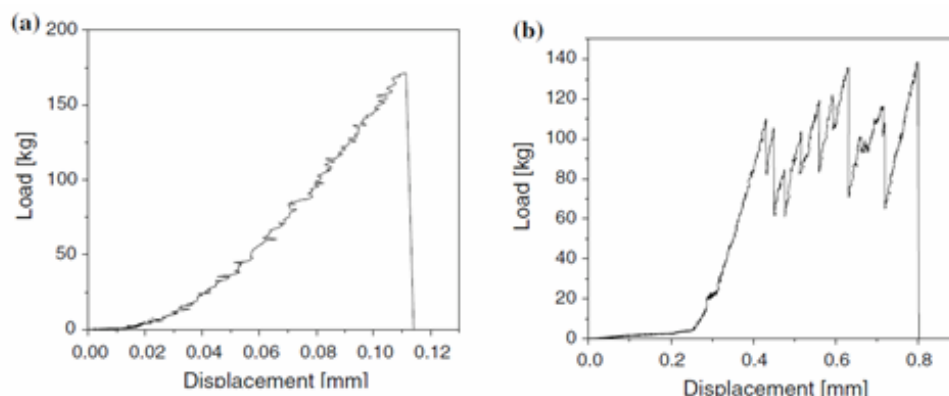
شکل ۳- دو نوع ریزساختار کیفی از Si_3N_4 را نشان می‌دهد [۱۴]. (a) با افزودنی $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3)$ سینترینگ شل و در دمای 1780°C ، (b) با افزودنی $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3)$ پرس گرم ایزو استاتیک و در دمای 1760°C

۵- ارتباط بین چقرمگی شکست، ترکیب شیمیایی و ریز ساختار Si_3N_4

ارزیابی ریزساختار در طی فرایند سینترینگ و تاثیر آن روی خواص مکانیکی سرامیک‌های Si_3N_4 خصوصا چقرمگی شکست موضوع مورد علاقه محققین در دو دهه اخیر بوده است. بسیاری از محققین را نظر بر این است که، عرض و پهنای دانه نقش مهمی در تعیین خواص مکانیکی Si_3N_4 دارد. Lai, Tien نشان دادند، که چقرمگی شکست سرامیک‌های Si_3N_4 با ۱۰٪ وزنی کمک سینتر $(\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3)$ که تحت فشار ۱۰ اتمسفر سینتر شده وابسته به نسبت ظاهری دانه‌های $\beta \text{Si}_3\text{N}_4$ است (شکل ۴). نتایج نشان دهنده تاثیر عمیق و مثبت پارامتر نسبت ظاهر دانه‌های طویل و کشیده روی خواص مکانیکی بخصوص چقرمگی شکست سرامیک‌های فوق است.

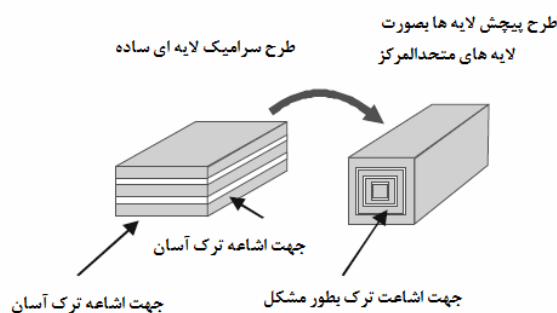


شکل ۴- وابستگی ریز ساختاری را روی چقرمگی شکست (تابعیت چقرمگی شکست از نسبت ظاهر دانه‌ها) Si_3N_4 نشان می‌دهد [۱۴].

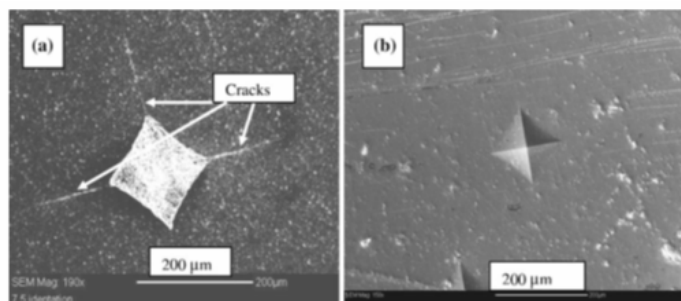


شکل ۵- منحنی‌های نیرو-جابجایی (a) Si_3N_4 یک تکه و بدون تنش و (b) Si_3N_4 چند لایه و تنش دار [۱۵]

در ادامه بررسی چقرمگی شکست و ارتباط آن ساختار سرامیک‌های Si_3N_4 ، ساختارهای لایه‌ای برای بهبود خواص مورد مطالعه قرار گرفتند. موقعی که یک سرامیک یک تکه Si_3N_4 تحت بار قرار می‌گیرد، رفتار الاستیک خطی را تا لحظه شکست از خود نشان می‌دهد (شکل ۵-ا). این در حایست که، سرامیک‌های کامپوزیتی لایه‌ای که از لایه‌های Si_3N_4 به‌همراه لایه‌های میانی از SiC یا BN تشکیل شده‌اند، تحت بار قرار می‌گیرند، بعد از بارگذاری شیب افزایش بار کم بوده و ماده مثل یک فلز تغییر شکل می‌دهد. در ادامه شیب منحنی افزایش یافته و بعد از چند نوسان نمونه دچار شکست می‌گردد. در اثر این تغییر در ماهیت سرامیک و تبدیل آن به یک کامپوزیت سرامیکی چقرمگی شکست به مقدار قابل توجهی ($21\text{Mpa m}^{1/2}$) افزایش می‌یابد (شکل ۵-ب). البته با تغییر در طراحی شکل سرامیک‌های چند لایه، از طرح پیش‌لایه‌ها بصورت لایه‌های متحدالمرکز بجای طرح ساده می‌توان چقرمگی شکست را به مقدار قابل توجهی افزایش داد. این افزایش به این دلیل است که در صورت ایجاد ترک، امکان اشاعه آن بدلیل محدودیت در پیش‌ترک در لایه‌ها کاهش یافته و اشاعه آن به تعویق می‌افتد (شکل‌های ۶ و ۷).



شکل ۶- تغییر طراحی از حالت چیدمان ساده به طرح لایه‌های متحدالمرکز در سرامیک Si_3N_4 نشان می‌دهد [۱۶].



شکل ۷- مقایسه طول ترک گسترش یافته در شرایط یکسان از بارگذاری (30 Kgf) [۱۶]

$$K_{IC} = 7.98 \text{ Mpa m}^{1/2} \text{ یک تکه با } \text{Si}_3\text{N}_4$$

$$K_{IC} = 28.1 \text{ Mpa m}^{1/2} \text{ چند لایه با پیش‌لایه‌ها بصورت لایه‌های متحدالمرکز } \text{Si}_3\text{N}_4$$

۶- نتیجه گیری

در طی دهه‌های گذشته پیشرفت‌های چشمگیری در زمینه گسترش تولید سرامیک‌های نیتريد سيليسيمي با خواص مکانیکی فراتر از سرامیک‌های کلاسیک و سنتی صورت گرفته است. بطور مختصر زمینه‌ها و حوزه‌هایی که بایستی در گسترش این سرامیک بعنوان ماده‌ای برای آینده روی آن تمرکز نمود، مورد بررسی قرار می‌گیرد.

یکی از این حوزه‌ها، گسترش و بهبود ریزساختار با تاکید بر رشد دانه‌های Si_3N_4 از نوع β با جهت ترجیحی و نسبت ظاهری مطلوب، طوری که باعث توقف و قفل شدن ترک‌ها شود. این امر باعث افزایش استحکام و چقرمگی شکست سرامیک را خواهد شد. همچنین با تلفیق موارد فوق با عنایت به تقویت فصل مشترک‌ها، چقرمگی شکست سرامیک‌های نیتريد سيليسيمي مونولیتیک (یک پارچه) را نسبت به سرامیک‌های گذشته بهبود بخشید.

دومین حوزه یا زمینه‌ای که بایستی بدان توجه نمود، گسترش اساسی در طراحی ساخت سرامیک‌ها می‌باشد. بدین معنی که در طراحی ساخت محصولات سرامیکی آن را حالت مونولیتیک به حالت کامپوزیتی و چند لایه با طرح مناسب تبدیل نمود. بر اساس تحقیقات محققین در صورتی که از سرامیک‌های Si_3N_4 چند لایه بجای سرامیک مونولیتیک استفاده شود چقرمگی شکست حتی تا دو برابر افزایش می‌یابد. این در حالی است که اگر در طراحی سرامیک‌های چند لایه از طرح پیچش لایه‌ها بصورت لایه‌های متحدالمرکز بجای طرح ساده بهره گرفته شود استحکام و چقرمگی شکست تا $1/5$ برابر نیز افزایش می‌یابد. این افزایش به این دلیل است که در صورت ایجاد ترک، امکان اشاعه آن بدلیل محدودیت در پیچش ترک در لایه‌ها کاهش یافته و اشاعه آن به تعویق می‌افتد. در نهایت چقرمگی شکست حتی به مقادیر بالای $21 \text{ Mpa m}^{1/2}$ افزایش می‌یابد. این افزایش در چقرمگی تا حدی است که، با آلیاژهای آلومینیم رقابت نموده و حتی باعث جایگزینی سرامیک‌ها بجای فلزات گردد.

سومین موردی که در زمینه سرامیک‌ها باید بدان توجه نمود، ارائه تئوری‌ها و تقویت مبانی نظری سرامیک‌هاست. پیشرفت در زمینه نظری چقرمگی شکست سرامیک‌ها و گسترش آن در آینده می‌تواند باعث قابل اعتماد بودن سرامیک‌ها و تقویت جایگاه آن بعنوان یک ماده‌ی مهندسی مناسب گردد. بر طبق اطلاعات تئوریک در صورت وجود ترک و حفرات ریز حتی به تعداد زیاد چقرمگی و استحکام شکست سرامیک‌ها نسبت به حالتی که ترک‌ها یا حفرات سرامیک بزرگ هرچند با تعداد کم، بیشتر است. همچنین براساس مباحث نظری و تئوریک استحکام سرامیک‌های پلی کریستال ناهمسانگرد نه تنها با اندازه دانه بلکه با اندازه ترک اصلی و تنش‌های محبوس کنترل می‌شود. این مبانی تئوریک و نظری از لحاظ عملی نیز دست یافتنی هستند یعنی با کاهش اندازه دانه و کاهش اندازه ترک‌ها. البته اندازه دانه را می‌توان با انتخاب مواد زیرمیکرون و در حد نانو کنترل نمود، اما از این نباید غافل بود که برای افزایش چقرمگی شکست و استحکام بایستی اندازه ترک‌ها را کاهش داد.

مراجع

- [1] Ellen Y. Sun, Paul F. Becher, Kevin P. Plucknett, and Chun-Hway Hsueh "Microstructural Design of Silicon Nitride with Improved Fracture Toughness: II, Effects of Ytria and Alumina Additives", Manuel E. Brito Published Date November 1998.
- [2] Berroth K, Prescher T, Schubert J (2005) 3rd DRACHE-seminar casting techniques, Lahnstein, Germany, May 9–11, 2003.
- [3] Mazzocchi M, Bellosi A "On the possibility of silicon nitride as a ceramic for structural Orthopaedic implants. Part I: processing, microstructure mechanical properties, cytotoxicity "(2008) J Mater Sci Mater Med 19:2881.
- [4] Mazzocchi M, Gardini D, Traverso PL, Faga MG, Bellosi " On the possibility of silicon nitride as a ceramic for structural orthopaedic implants. Part II: chemical stability and wear resistance in body environment (2008) J Mater Sci Mater Med 19:2889.
- [5] Neumann A, Reske T, Held M, Jahnke K, Ragoß C, Maier HR " Comparative investigation of the biocompatibility of various silicon nitride ceramic qualities in vitro" (2004) J Mater Sci Mater Med 15:1135.
- [6] J Weiss –" Silicon nitride ceramics: composition, fabrication parameters, and properties "Annual Review of Materials Science, 1981 - annualreviews.org.
- [7] Hampshire S" Silicon nitride ceramics – review of structure, processing and properties "(2007) J Achiev Mater Manuf Eng 24(1):43.
- [8] Tanaka H) Somiya S, Inomata Y "Silicon carbide ceramics-1, fundamental and solid reaction" (1991) Elsevier, New York, NY, p 213.

- [9] Greskovich C, Rosolowski JH "Sintering of Covalent Solids" (1975) J Am Ceram Soc 59(7-8):336
- [10] Kingery WD "Densification during Sintering in the Presence of a Liquid Phase. I. Theory "(1959) J Appl Phys (a) 30(3):301.
- [11] Hampshire S, Jack KH (1975)" Microstructure and mechanical properties of pressure less sintered and HIPed silicon-nitride ceramics, unpublished work.
- [12] Suematsu H, Mitomo M, Mitchel TE, Petrovic JJ, Fukunaga O, Ohashi N (1997) "Local Fracture Toughness of Si₃N₄ Ceramics Measured using Single-Edge Notched Micro cantilever Beam Specimens" J Am Ceram Soc 80(3):615.
- [13] Natansohn S, Sarin VK (1988) "Ceramic powder processes science" Dtch. Keram. Ges., Cologne, p 433.
- [14] Lai KR, Tien TY (1991) "Rep. Ceramic technology for advanced heat engine project. Oak Ridge National Laboratory" Oak Ridge, TN 27. Krstic VD, Bellosi A, Bucciotti F, Krstic Z (2011).
- [15] Yu Z, Krstic Z, Krstic VD (2015) "Laminated Si₃N₄/SiC composites with self-sealed structure" Key Eng Mater 280-283:1873.
- [16] Krstic Z, Krstic VD (2008)" Young's modulus, density and phase composition of pressure less sintered self-sealed Si₃N₄/BN laminated structures" J Eur Ceram Soc 28:1723.