

# مروزی بر خواص و ساختار سرامیک نیترید سیلیسیم به عنوان ماده‌ی مهندسی آینده

محمد بابازاده آغ اسماعیلی<sup>۱،۲\*</sup>، شاهین خامنه اصل<sup>۲</sup>

<sup>۱</sup> گروه مکانیک، دانشکده فنی و حرفه‌ای تبریز، دانشگاه فنی و حرفه‌ای

<sup>۲</sup> 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

چکیده: هدف از این پژوهش مروزی بررسی تحولات اخیر در رابطه با سیلیکون نیترید ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) و رابطه بین شرایط فرآوری، شیمیایی ترکیب، ریزساختار و خواص مکانیکی نیترید سیلیسیم می‌باشد. نیترید سیلیسیم یکی از مهمترین سرامیک‌های ساختاری است زیرا این سرامیک ترکیبی از خواص مطلوب مانند مقاومت به سایش خوب، مقاومت پخورندگی بالا، استحکام خمشی مناسب، مقاومت به شکست خوب، خرزش، و سختی نسبتاً بالا را دارد. این خواص از طریق فرایندهای فراوری نیترید سیلیسیم زیستر فاز مایع که در آن یک ریزساختار مناسب، با ذرات نسبتاً 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  $\text{Si}_3\text{N}_4$  هنوز هم دچار شکست‌های فاجعه بار شده و رفتار شکست این سرامیک بعنوان مانع بزرگ برای استفاده گسترده‌تر آن به عنوان یک ماده ساختاری می‌گردد.

کلمات کلیدی: سایش، چقرمگی، خرزش، شکست، سختی.

## ۱- مقدمه

در سال ۱۹۹۴ یک مقاله را در مورد سرامیک  $\text{Si}_3\text{N}_4$  که بر اساس بررسی‌های اینترنتی از سال‌های ۱۹۹۲-۱۹۹۷، که توسط موسسه Gmelin Staffordshire، انگلستان انجام شده بود، منتشر شد. تمامی این پژوهش‌ها به کاربردها و خواص اساسی نیترید سیلیسیم اشاره داشتند. در این پژوهش‌های منتشر شده بیشتر به نیترید سیلیسیم بعنوان یک دیرگذار توجه شده است، زیرا این ماده دارای مقاومت به شوک حرارتی مناسب (پایین بودن ضریب انبساط حرارتی پایین) خشی 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 نسبتاً مناسبی دارد[۱].

خلاصه‌ای از خواص نیترید سیلیسیم بصورت جدول ۱ نشان داده شده است. قدمت استفاده از نیترید سیلیسیم به سال ۱۹۵۰ در نسوزهای کوره‌های بلند می‌رسد. می‌توان گفت، در این دوره بیشترین درصد کاربرد نیترید سیلیسیم به نسوز کوره، تجهیزات ریخته گری پیوسته، لوله‌های راهگاهی، غلاف ترموکوپل‌ها اختصاص یافته بود. از کاربردهای دیگر نیترید سیلیسیم 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 به علت 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 دندانی مطرح و معرفی گردید [۳-۵]. در سال ۱۹۸۱ نتیجه مطالعات مروزی خود را با رویکرد بررسی ترمودینامیکی و

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

جدول ۱- خواص مواد از  $\text{Si}_3\text{N}_4$  متخلخل تحت فشار، بدون فشار و ستر فاز مایع [۲]

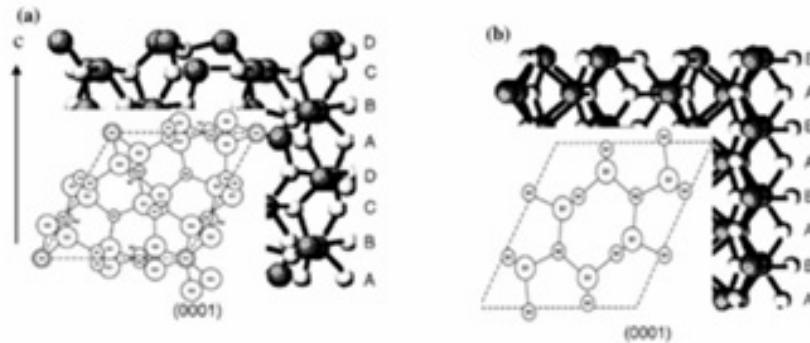
Item	Material	
	Hot pressed $\text{Si}_3\text{N}_4$	Pressureless sintered $\text{Si}_3\text{N}_4$
Density ( $\text{kg/m}^3$ )	3.07–3.37	2.8–3.4
Thermal conductivity ( $\text{W/m K}$ )	29.3	15.5
Specific heat ( $\text{J/kg K}$ )	711.756	711.756
Flexural strength (MPa)	(20 °C) 450–1200 (1400 °C) ~ 600	(20 °C) 275–1000 (1400 °C) ~ 800
Compressive strength (MPa)	4500	4000
Linear thermal expansion ( $\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ )	(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 $\text{m}^{1/2}$ )	2.8–12	3.0–10

در سال ۲۰۰۷ Hampshire مقاله‌ی مروری خود را با مطالعه روی ، ساختار و فرآیند تولید نیترید سیلیسیم انتشار داد. در کنار تشریح ساختار کریستالی و تحولات فازی ایشان ارتباط میان ساختار و خواص نیترید 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 چرمگی شکست، استحکام دمای بالا، مقاومت به خروجی و اکسیداسیون تاثیر می‌گذارد. بعلاوه با کنترل طبیعت فازهای بین دانه‌ای، روی مورفولوژی فاز نیترید 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 متأثر از تعداد دانه‌های کشیده نیترید سیلیسیم بوده و توسط سهم یا درصد افزودنی‌های مثل اکسید ایتریم ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) و اکسید آلومینیم ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) کنترل می‌شود. او بیان نمود که مقاومت به شکست و استحکام بالا می‌تواند توسط خوداستحکامی نیترید سیلیسیم با کنترل اندازه و کسر حجمی دانه‌های فاز نیترید سیلیسیم  $\beta$  با فاکتور شکل بالا در زمینه بهبود یابد.

## ۲- ساختار کریستالی نیترید سیلیسیم

سیلیسیم نیترید دارای دو شکل کریستالوگرافی است که فرم آلفا و بتا 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 آلفا دو برابر فرم بتاست. فرم آلفای تصویر آینه‌ای فرم بتاست. آلفا سیلیسیم نیترید (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 آلفا و بتا به ترتیب برابراست با  $3/۱۸$  و  $3/۱۹$ .

چیدمان لایه‌های اتمی در نیترید سیلیسیم  $\alpha$  از لایه‌های متوالی ABCD و نوع  $\beta$  از تکرار لایه‌های متوالی AB تشکیل شده است. ساختار بر مبنای شبکه‌ای از چهار وجهی‌های  $\text{Si}_3\text{N}_4$  بنا شده است. بطوری که یک اتم سیلیسیم در مرکز چهار وجهی (تتراهرال) قرار داشته و چهار اتصال با نیتروژن دارد. چهار وجهی‌های  $\text{Si}_3\text{N}_4$  از گوشه‌ها به یکدیگر متصل شده و هر نیتروژن بین سه چهار وجهی به اشتراک گذاشته شده است. شکل (۱) نحوه چیدمان اتمی نیترید سیلیسیم با دو آلوتروپی  $\alpha$  و  $\beta$  را نشان می‌دهد. در جدول ۲ خواص مکانیکی و فیزیکی دو آلوتروپی نیترید سیلیسیم با دو آلوتروپی  $\alpha$  و  $\beta$  مورد مقایسه قرار گرفته است.



شکل ۱- نحوه چیدمان اتمی نیترید سیلیسیم با دو آلوتروپی  $\alpha$  و  $\beta$  را نشان می‌دهد.

جدول ۲- خواص مکانیکی و فیزیکی دو آلوتروپی نیترید سیلیسیم با دو آلوتروپی  $\alpha$  و  $\beta$  [۷]

	Unit cell parameter ( $\text{\AA}$ )		Morphology	Mechanical property	
	$a$	$c$		$H_{V10}$ (GPa)	$K_{Ic}$ (MPa·m $^{1/2}$ )
$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	7.748(1)	5.617(1)	Equiaxed	~20	~3
$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	7.617(1)	2.911(1)	Elongated	~15	~6

### ۳- سینترینگ سرامیک‌های نیترید سیلیسیم $\text{Si}_3\text{N}_4$

سرامیک‌های نیترید سیلیسیم  $\text{Si}_3\text{N}_4$  برای حصول چگالی‌های بالا با استفاده از تکنولوژی‌های سینترینگ توانم با فشار تحت عملیات سینترینگ قرار می‌گیرند. این روش‌ها اغلب شامل روش پرس گرم و پرس ایزواستاتیک گرم می‌شود. البته در موقعی سینترینگ بدون فشار خارجی برای چگالش پودرهای نیترید سیلیسیم گزارش شده است. سینترینگ بدون فشار ترجیحاً بعلت تولید قطعات با شکل پیچیده و قیمت پایین مورد استفاده قرار می‌گیرد.

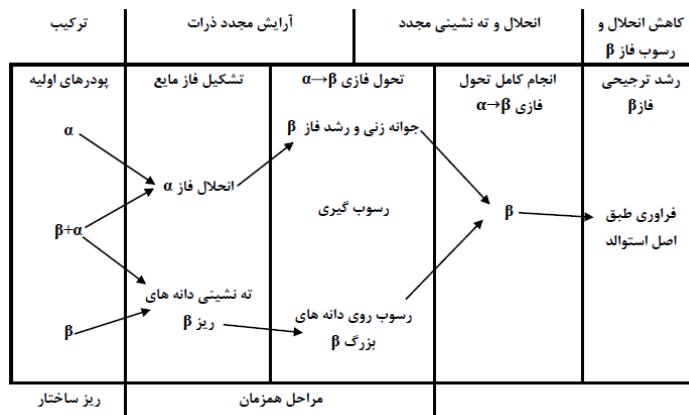
بمنظور سینترینگ دو شرط بایستی فراهم گردد: یکی اینکه سرعت نفوذ اتم‌ها به حد کافی بالا باشد و دیگری انرژی مرز دانه‌هایی که جدیداً تشکیل می‌شود به حد کافی پایین باشد یا انرژی آزاد سیستم کاهش یابد [۸]. انرژی اکتیواسیون یا فعالسازی برای نفوذ در خود جامدات با پیوند کووالانسی مثل  $\text{Si}_3\text{N}_4$  خیلی بالاست و ضریب نفوذ در خود کم است [۹]. با توجه به خلوص بالای  $\text{Si}_3\text{N}_4$  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  $\text{Si}_3\text{N}_4$  امکان پذیر نیست. بنابراین بمنظور کاهش انرژی مرز دانه  $\text{Si}_3\text{N}_4$  از لایه‌ای از  $\text{SiO}_2$  روی ذرات  $\text{Si}_3\text{N}_4$  می‌تواند باعث انجام سینترینگ شود و این اکسید نقش additive را در سینترینگ بازی کند. این مواد در طی فرایند سینترینگ واکنش داده و با ایجاد فاز مایع افزایش چگالی را تغییر می‌کنند. یعنی ابتدا با آرایش مجدد دانه‌ها و بعد با ایجاد محلولی از  $\text{Si}_3\text{N}_4$  از نوع  $\alpha$  درون فاز مایع و سپس ته نشین شدن فاز  $\text{Si}_3\text{N}_4$  از نوع  $\beta$  را که منجر به افزایش چگالی محصولات  $\text{Si}_3\text{N}_4$  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 سینئیتیک چگالش در مرحله ته نشین شدن محلول در فرآیند سینترینگ بیشتر از مرحله جامد است [۱۰].

### ۴- تحول آلوتروپیک $\beta \rightarrow \alpha$ در نیترید سیلیسیم

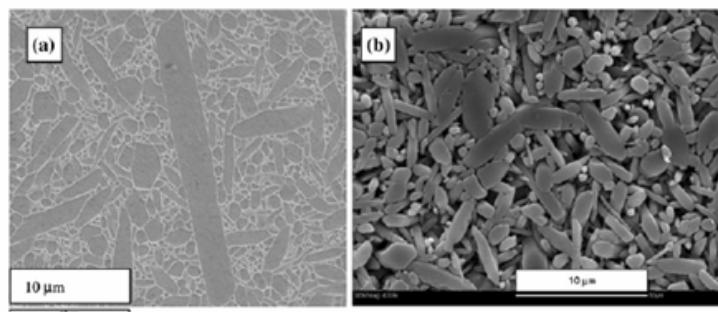
حضور فاز مایع در طی سینترینگ برای تحول فاز نیترید سیلیسیم ضروری است. وجود ذرات ریز فاز نیترید سیلیسیم  $\alpha$  و انحلال آن در فاز مایع باعث رسوب جوانه‌های فاز  $\beta$  می‌شود [۱۱]. برای تشکیل فاز  $\beta$  از فاز  $\alpha$  باستی لایه C به لایه A و لایه D به لایه B مطابق شکل (۱) تبدیل شود [۱۲]. آرایش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

با توجه به شکل (۲) مشاهده می‌شود، صرفنظر از ترکیب شیمیایی فاز اولیه ذرات  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ، اگر مقدار فاز مایع در فرآیند سینترینگ کافی باشد، تحول  $\beta \rightarrow \alpha$  بطور کامل رخ داده و ساختار نهایی حاصل از فاز  $\text{Si}_3\text{N}_4$  باریک و کشیده تشکیل می‌شود. در طول زمان

سینترینگ دانه‌های  $\text{Si}_3\text{N}_4$  نوع  $\beta$  با مایع واکنش داده در حال تعادل بوده و بصورت ناهمسانگرد رشد می‌کند. رشد دانه‌های  $\text{Si}_3\text{N}_4$  نوع  $\beta$  بصورت باریک در حضور فاز مایع می‌تواند با نفوذ اتم‌ها از میان مایع یا توسط واکنش در مرز فصل مشترک مرز دانه و مایع کنترل شود.



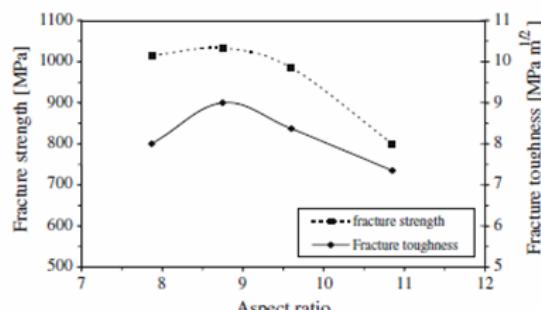
شکل ۲- تغییرات ریزساختار و تحولات فازی  $\text{Si}_3\text{N}_4$  در طی تحول  $\alpha \rightarrow \beta$  را نشان می‌دهد [۱۳].



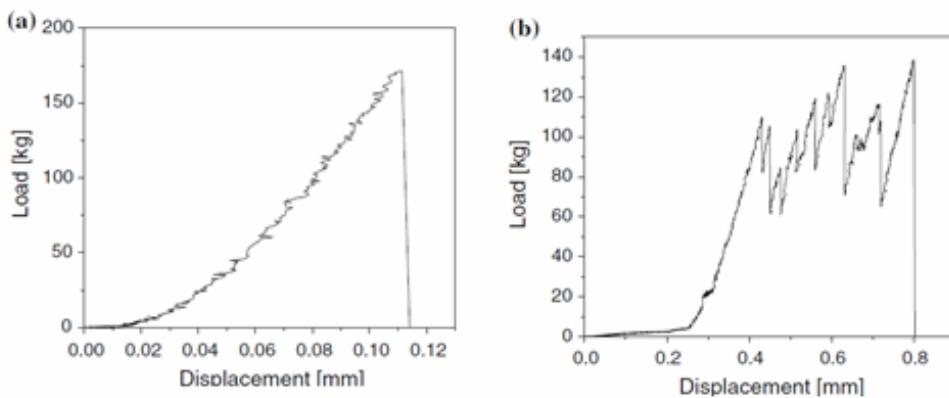
شکل ۳- دو نوع ریزساختار کیفی از  $\text{Si}_3\text{N}_4$  را نشان می‌دهد [۱۴]. a) با افزودنی ( $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3$ ) سینترینگ شل و در دمای  $1780^\circ\text{C}$ ، b) با افزودنی ( $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3$ ) پرس گرم ایزو استاتیک و در دمای  $1760^\circ\text{C}$

## ۵- ارتباط بین چقرمگی شکست، ترکیب شیمیایی و ریز ساختار $\text{Si}_3\text{N}_4$

ارزیابی ریزساختار در طی فرایند سینترینگ و تاثیر آن روی خواص مکانیکی سرامیک‌های  $\text{Si}_3\text{N}_4$  خصوصاً 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  $\text{Si}_3\text{N}_4$  دارد. Lai, Tien نشان دادند، که چقرمگی شکست سرامیک‌های  $\text{Si}_3\text{N}_4$  با  $10\%$  وزنی کمک سینتر ( $\text{Al}_2\text{O}_3+\text{Y}_2\text{O}_3$ ) که تحت فشار  $10$  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 طوبیل و کشیده روی خواص مکانیکی بخصوص چقرمگی شکست سرامیک‌های فوق است.

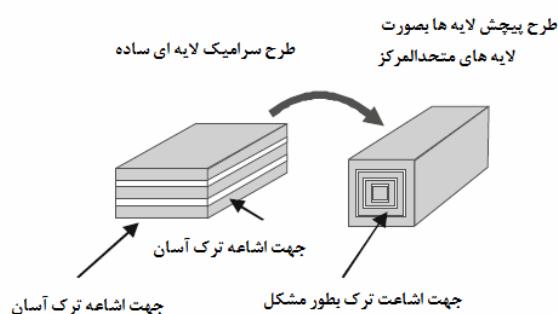


شکل ۴- وابستگی ریز ساختاری را روی چقرمگی شکست (تابعیت چقرمگی شکست از نسبت ظاهر دانه‌ها)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  نشان می‌دهد [۱۴].

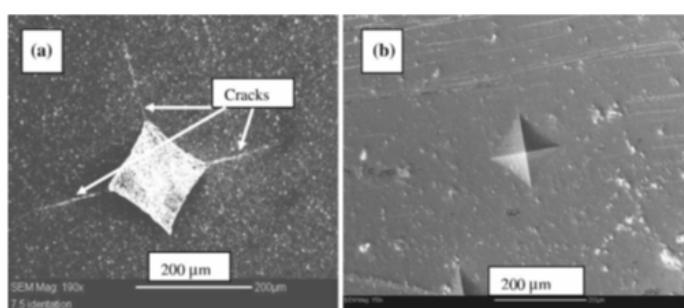


شکل ۵- منحنی های نیرو- جابجایی a)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  یک تکه و بدون تنفس و b)  $\text{Si}_3\text{N}_4$  چند لایه و تنفس دار [۱۵]

در ادامه بررسی چرمگی شکست و ارتباط آن ساختار سرامیک های  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ، ساختارهای لایه ای برای بهبود خواص مورد مطالعه قرار گرفتند. موقعی که یک سرامیک یک تکه  $\text{Si}_3\text{N}_4$  تحت بار قرار می گیرد، رفتار الاستیک خطی را تا لحظه شکست از خود نشان می دهد (شکل ۵-a). این در حاییست که، سرامیک های کامپوزیتی لایه ای که از لایه های  $\text{Si}_3\text{N}_4$  بهمراه لایه های میانی از BN یا SiC تشكیل شده اند، تحت بار قرار می گیرند، بعد از بارگذاری شبی افزایش بار کم بوده و ماده مثل یک فلز تغییر شکل می دهد. در ادامه شبی منحنی افزایش یافته و بعد از چند نوسان نمونه دچار شکست می گردد. در اثر این تغییر در ماهیت سرامیک و تبدیل آن به یک کامپوزیت سرامیکی چرمگی شکست به مقدار قابل توجهی ( $21 \text{ MPa m}^{1/2}$ ) افزایش می باید (شکل ۵-b). البته با تغییر در طراحی شکل سرامیک های چند لایه، از طرح پیچش لایه ها بصورت لایه های متعددالمرکز بجای طرح ساده می توان چرمگی شکست را به مقدار قابل توجهی افزایش داد. این افزایش به این دلیل است که در صورت ایجاد ترک، امکان اشاعه آن بدليل محدودیت در پیچش ترک در لایه ها کاهش یافته و اشعه آن به تعویق می افتد (شکل های ۶ و ۷).



شکل ۶- تغییر طراحی از حالت چیدمان ساده به طرح لایه های متعددالمرکزرا در سرامیک  $\text{Si}_3\text{N}_4$  نشان می دهد [۱۶].



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

$$K_{IC} = 7.98 \text{ MPa m}^{1/2}$$

$$K_{IC} = 28.1 \text{ MPa m}^{1/2}$$

## ۶- نتیجه‌گیری

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

یکی از این حوزه‌ها، گسترش و بهبود ریزاساختار با تاکید بر رشد دانه‌های  $\text{Si}_3\text{N}_4$  از نوع  $\beta$  با جهت ترجیحی و نسبت ظاهری مطلوب، طوری که باعث توقف و قفل شدن ترک‌ها شود. این امر باعث افزایش استحکام و چقرومگی شکست سرامیک را خواهد شد. همچنین با تلفیق موارد فوق با عنایت به تقویت فصل مشترک‌ها، چقرومگی شکست سرامیک‌های نیترید سیلیسیمی مونولیتیک (یک پارچه) را نسبت به سرامیک‌های گذشته بهبود بخشد.

دومین حوزه یا زمینه‌ای که باقیستی 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  $\text{Si}_3\text{N}_4$  چند لایه بجای سرامیک مونولیتیک استفاده شود چقرومگی شکست حتی تا دو برابر افزایش می‌یابد. این در حالی است که اگر در طراحی سرامیک‌های چند لایه از طرح پیچش لایه‌ها بصورت لاشه‌های متعددالمرکز بجای طرح ساده بهره گرفته شود استحکام و چقرومگی شکست تا  $1/5$  برابر نیز افزایش می‌یابد. این افزایش به این دلیل است که در صورت ایجاد ترک، امکان اشاعه آن بدليل محدودیت در پیچش ترک در لاشه‌ها کاهش یافته و اشاعه آن به تعویق می‌افتد. در نهایت چقرومگی شکست حتی به مقادیر بالای  $21 \text{ Mpa}^{1/2}$  افزایش می‌یابد. این افزایش در چقرومگی تا حدی است که، با آلیازهای 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 سرامیک‌های است. پیشرفت در زمینه نظری چقرومگی 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 چقرومگی 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 چقرومگی شکست و استحکام باقیستی 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 Yttria 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 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 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, Buccianti F, Krstic Z (2011).
- [15] Yu Z, Krstic Z, Krstic VD (2015) "Laminated Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/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 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BN laminated structures" *J Eur Ceram Soc* 28:1723.