

No. 1, 1385/2006 Spring & Summer



Grain boundary phase and microstructural study on non-oxide Si₃N₄ ceramics

M. Kalantar

Department of materials Engineering -Yazd University -Yazd-Iran

(Received:4/10/2005, received in revised form: 7/2/2006)

Abstract: Engineering ceramics are often difficult to prepare for observation because of their hardness, wear resistance and chemical inertness. Different silicon nitride containing Y_2O_3 and Al_2O_3 are prepared and etched using several different techniques and the most efficient methods are identified. The microstructure and grain-boundary composition were examined by electron microscopy (SEM, TEM), electron diffraction and energy-dispersive X-ray microanalysis. A method has been developed to quantify microstructure consisting of elongated, rod like β -grains to discuss the interdependence between starting materials composition, processing condition, microstructure and resulting mechanical properties of dense Si₃N₄ materials. It is shown that post-sintering heat-treatment in air in the temperature between 1100-1450 °C results in substantial crystallisation of the glassy phase.

Keywords: *Thermal, chemical and plasma etching, microstructural parameters, Grain boundary phase crystallization*

[Downloaded from ijcm.ir on 2025-07-15]



شمارهٔ ۱، بهار و تابستان ۸۵، از صفحهٔ ۱۲۹ تا ۱۵۲



مطالعات فاز مرزدانهای و ریزساختاری سرامیکهای غیر اکسیدی نیترید سیلیسیم

مهدى كلانتر

د*انشکده مهندسی مواد و متالورژی- مجتمع فنی مهندسی- دانشگاه یزد پست الکترونیکی: Kalantar-Mahdi*@yazduni.ac.ir (دریافت مقاله ۱۳۸۴/۷/۱۲، دریافت نسخه نهایی ۱۳۸۴/۱۱/۸

چکیده: از آنجا که خواص ترمو-مکانیکی سرامیکهای مهندسی بستگی زیادی به نوع ریزساختار تحول یافته و ماهیت فازهای مرزدانهای تشکیل شده در ضمن تفجوشی دارد، در این کار پژوهشی در اولین گام سعی شد تا برای سرامیکهای بر پایهٔ سیلیسیم، به خصوص نیترید سیلیسیم، مراحل آمادهسازی نمونه که مقدمهای بر مشاهدات میکروسکوپی هستند، بهینه-سازی شود و در مرحلهٔ بعد چگونگی آنالیز تصاویر از نظر دانهبندی و فازهای امورف و یا احتمالا بلوری شدن در مرزدانهها مورد بررسی قرار گرفته است. بر همین اساس پس از آمادهسازی سطح، فرایندهای مختلف حکاکی گرمایی، شیمیایی و پلاسما، انواع ابزارهای مشاهده و آنالیز تصاویر بدست آمده مورد مطالعه قرار گرفته است. بر همین اساس پس از آمادهسازی ان میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی (TEM) در مد پراش، پاشندگی انرژی (EDS)، و پراش پرتو X استفاده شده، و در ضمن روشی نو در تهیهٔ نمونه برای مشاهده با MEA، ارائه شده است. در این بررسی بلوری شدن فاز بین دانهای با تغییر در مقادیر اکسیدهای دو Y ماری در سی قرار کرفت به طوریکه نتایج، بلوریشدن فازهای مرزدانهای را در گسترهٔ کما-۱۰۰ درجه سانتیگراد به خوبی نشان میدهد.

واژههایکلیدی: حکاکی گرمایی، شیمیایی، و پلاسما – پارامترهای ریزساختاری- نیترید سیلیسیم – بلوری شدن فاز بین دانه*ای*.

مقدمه

خواص فیزیکی و ترمو-مکانیکی مواد سرامیکی بستگی شدیدی به شرایط ریزساختاری چون اندازه و توزیع اندازه و ریختشناسی دانههای بلورین، نوع، میزان، و چگونگی پراکندگی فازهای بلوری و نوع، و میزان و ماهیت فاز مرزدانهای دارد، [۱]، [۲]. سرامیکهای بر پایهٔ سیلیسیم در بیشتر موارد دارای ساختاری دو گانه یا خود استحکام یافته (دانههای سوزنی کشیده در زمینهای از دانههای ریز) هستند. بنابراین علاوه بر اندازهٔ متوسط دانهها، ریختشناسی دانهها نیز با پارامتر نسبت کشیدگی مورد توجه بوده است که در مرحلهٔ آنالیز تصویر به روش وتینگ مورد ارزیابی قرار گرفت [۳]. معمولا با افزایش نسبت کشیدگی (a) و کاهش قطر متوسط دانهها، استحکام افزایش مییاد، ولی لازمهٔ افزایش همزمان استحکام و چقرمگی در این گروه دانههای کشیدهٔ نسبتاً ضخیم است که به طور یکنواخت در زمینه توزیع شده باشند [۶-۴]. از طرف دیگر، پارامترهای ریزساختار و فازی خود به شدت به کیفیت مواد اولیه و شرایط ساخت بدنه سرامیکی وابسته است [۹-۷]. بدین ترتیب مطالعه و بررسی ریزساختار سرامیکها و کنترل پارامترهای آن میتواند از یک طرف به بهینه سازی خواص مکانیکی و از طرف دیگر به

اولین گام در مطالعات میکروسکوپی یک نمونه سرامیکی رسیدن به یک تصویر واضح ریزساختاری است که لازمهٔ آن داشتن مهارت و هنر در مراحل آمادهسازی سطح مثل صیقلی کردن سطح، حکاکی مناسب آشکارسازی ریزساختار با درجهٔ تفکیک بالا، فلز پوش کردن سطح، استفاده از ابزارهای نوین مشاهده و آنالیز سطح نمونه و در نهایت آنالیز و تجزیه و تحلیل کامل ریزساختار است. در این بررسی پس از آمادهسازی سطح نمونه از انواع روشهای حکاکی گرمایی، شیمیایی، ترموشیمیایی و پلاسما بهره گرفته شد تا بهترین شرایط مشاهده تصویر میکروسکوپی را فراهم آوریم.

از آنجاکه فازهای مرزدانهای نقش بسیار مهمی در خواص ترمو-مکانیکی سرامیکها دارند [۱۰-۱۳] بخش اعظمی از این بررسی بر نحوهٔ شناسایی این فاز که در بیشتر سرامیکها به عنوان فاز ثانویه حضور دارد اختصاص داده شد. لازم به ذکر است که سرامیکهای بر پایهٔ سیلیسیم ماهیت پیوندی آنها بیشتر کوالانتی است (بالاتر از ۷۰٪)، بنابراین قابلیت تفجوشی خوبی نداشته و لازم است تا از مواد کمک تفجوش استفاده شود که در این صورت این مواد با ناخالصیها و پوشش اکسیدی روی ذرات سرامیک که معمولاً سیلیس است وارد واکنش شده و در دمای پخت فاز مایع شکل می گیرد که کمک موثری به تراکم پذیری مینماید پس از سرد شدن نمونه، فاز مایع به شکل می گیرد که کمک موثری به تراکم پذیری مینماید پس از سرد زیک چسب دیرگداز باعث قفل شدن دانهٔ کریستالی میشود، ولی متاسفانه به دلیل امورف بودن این فاز و جمع شدن انواع ناخالصیها در آن به صورت انواع سیلیکات یا آلومینات و غیره نقطهٔ نرمشدگی آن پایین بوده و باعث کاهش خواص مکانیکی سرامیک در دماهای بالا میشود. از طرفی به دلیل بالا بودن انبساط و پایین بودن ضریب رسانندگی گرمایی آن مقاومت به تنش گرمایی سرامیک را به شدت کاهش میدهد. این فاز در مرزدانهها در دمای بالا مسیر خوبی برای پخش انواع کاتیونها بوده و میتواند باعث جابجایی مرزدانهها شود و چنانچه نمونهٔ سرامیکی تحت تنشهای مکانیکی باشد در دماهای بالا به دلیل نرم بودن این فاز باعث لغزش مرزدانهای شده و خزش سرامیک را به دنبال دارد. چنانکه گفته شد فاز شیشه در مرزدانهها باعث افزایش نفوذ کاتیونهای ناخالص و آنیونهای اکسیژنی میشود. به همین دلیل این فاز مقاومت به اکسایش سرامیکهای مهندسی را کاهش میدهد. این فاز یک مسیر ترجیحی برای اشاره کرد که به رشد ترک آرام فرو بحرانی معروف است.

امروزه تلاش می شود تا با به کار گرفتن تدابیری، تا آنجا که لازم است فاز شیشه را در سرامیکها کاهش دهند که از جمله می توان به کاهش استفاده از مواد کمک تفجوش به واسطهٔ استفاده از پودرهای نانو، استفاده از فناوریهای پیشرفته شکل دهی و پخت چون اعمال همفشار سرد و گرم [۱۲–۱۱] و استفاده از مواد کمک تفجوش که با پودر اصلی در دمای پخت تشکیل یک فاز محلول جامد بدهد اشاره کرد. به عنوان مثال با استفاده از مواد کمک تفجوش چون مای مرد مای و تراکم پذیری نمونه با یک فاز محلول جامد بدهد اشاره کرد. به عنوان مثال با استفاده از مواد کمک تفجوش چون مرد شدن یک فاز محلول جامد بلوری تحت عنوان سیالون شکل می گیرد بدین ترتیب میزان فاز شیشه کمتری به عنوان فاز مرزدانه ای خواهیم داشت.

در صورتیکه ناچار به پذیرفتن حضور فاز شیشه باشیم باید سعی شود تا این فاز دارای ویژگیهای زیر باشد که در این صورت اثر منفی کمتری بر خواص مهندسی سرامیکها خواهد داشت:

۱-دیرگدازی بالایی داشته باشد که لازمهٔ آن استفاده از مواد کمک تفجوش دیرگداز و استفاده از پودر سرامیکی با ناخالصی کم به خصوص کاتیونهای قلیایی چون کلسیم، سدیم، پتاسیم است که نقش بسیار مهمی در کاهش نقطهٔ نرمشدگی دارند.

۲- قابلیت بلوریشدن ضمن سرد شدن را داشته باشد که لازمهٔ آن استفاده از مواد کمک تفجوش چون اکسید فلزات نادر مانند اکسید ایتریم است [۱۳] که در این صورت هم دیرگدازی این فاز افزایش مییابد. این نوع اکسیدها ضمن پخت فاز مایعی با گرانروی بالاتر شکل میدهند. از آنجا که ضمن پخت ممکن است فرصت کافی برای فرایند بلوری شدن وجود نداشته باشد امروزه با فرایند گرمایش جداگانه با چرخههای دمایی و زمانی خاص روی محصولات سرامیکی این امکان را فراهم آورده تا به واسطهٔ تشکیل فازهای محلول جامد بلوری افزایش خواص ترمومکانیکی و مقاومت به اکسایش سرامیکها را داشته باشیم [۱۰]. علاوه بر این با استفاده از فرایندهای گرمایی، فاز شیشه با نرم شدن خود باعث ترمیم عیوب سطحی و داخلی نمونه شده که در کارهای قبلی اینجانب مورد بررسی قرار گرفته است [۲۱].

در این بررسی نقش فرایندهای گرمایش در بلوریشدن فاز مرزدانهای مورد بررسی قرار گرفته است و تلاش شده است تا با ابزارهای نوین میزان و نوع فازهای بلوری در سرامیکهای مورد نظر (کاربید و نیترید سیلیسیم و سیالونها) از نظر شیمیایی و کانیشناسی مورد شناسایی قرار گیرد.

روش پژوهش

با به کارگیری انواع متفاوتی از مواد اولیهٔ پودری و مواد کمک تفجوش، و اعمال شرایط مختلف برای پخت (جدول ۱) به روش پرس گرم در اتمسفر ازت، نمونههای مختلفی از نیترید سیلیسیم با تنوع ریزساختاری فازهای مرزدانهای تهیه شدند. مراحل اصلی ساخت نمونهها (آمادهسازی پودر، شکلدادن، و تفجوشی) در شکل ۱ به طور طرحدار نمایش داده شدهاند.

آماده سازی سطح نمونه

به کمک تیغههای برشی الماسی از نمونههای دیسکی به قطر ۳۷ میلیمتر و ضخامت ۴ میلیمتر که از روش پرس گرم تهیه شده بودند، نمونههایی به ابعاد ۳×۴×۲۵ عمود بر جهت پرس، برش زده (شکل۲) و پس از ماشینکاری و جلا دادن قطر آنها را تا حد یک میکرون رساندیم. برای رسیدن به قطری در این حد، نخست نمونهها را در مرحله اول با استفاده از خمیر الماسی ۱۵ میکرون و فشار برابر با ۴٫۵ کیلوگرم بر سطح به مدت ۱۰ دقیقه جلا داده شد. سرانجام نمونه مورد نظر با خمیرهای الماسی ۶ و ۳ میکرون و فشار برابر با ۶٫۷۵ کیلوگرم بر سطح، سیقل داده شد.

نمونه	كيفيت پودر اوليه	دما (°C)	زمان (دقیقه)	نوع و میزان مواد کمک تفجوش	منابع تامين
А	۰٫۷ μm، ۹۰ α ذرات برگهای و نسبتا نامنظم	۱۲۰۰	۶.	'.\ ₁ ΔAl ₂ O ₃ '.λY ₂ O ₃	M11: H.C.Starck
В	۰٫۷ μm، %۹۷ α ذرات هم محور و منظم	۱۲۰۰	۶.	'.\ _\ ΔAl ₂ O ₃ '.λY ₂ O ₃	UBE: SN-E05
С	۰٫۷ μm، %۹۰ α ذرات برگهای و نسبتا نامنظم	71	۶.	⁷ .\ ₁ ΔAl ₂ O ₃ ⁷ .\\$Y ₂ O ₃	M11: H.C.Starck
D	۰٫۷ μm، ۹۰ α ریختشناسی ذرات برگهای و نسبتا نامنظم	71	٩٠	`/.\ _/ ΔAl ₂ O ₃ `/.λY ₂ O ₃	M11: H.C.Starck

جدول ۱ شرايط مختلف ساخت نمونهها.



پس از آمادهسازی سطح نمونه از انواع فناوریهای حکاکی نظیر گرمایی، شیمیایی، ترموشیمیایی، و پلاسما بهره گرفته شد تا بهترین شرایط مشاهده تصویر میکروسکوپی را فراهم آوریم. حکاکی گرمایی در دماها و زمانهای مختلفی در فشار جو و خلاء و کنترل شده با گاز ازت، و حکاکی شیمیایی به کمک نمکهای مذاب چون NaOH و KOH در دما و زمانهای مختلف روی نمونههای نیترید سیلیسیم انجام گرفت.

حکاکی پلاسما با استفاده از یک راکتور استوانهای به قطر و طول ۳۰ سانتیمتر از نوع CECR انجام گرفت [۱۴]. به طوریکه نمونهها بر روی تکیهگاهی به قطر ۹۰ سانتیمتر قرار گرفته و در راکتور که با بسامد تشدید ۲٬۴۵ GHz کار میکرد قرار داده شد. با وارد شدن مخلوط گازی 2۰۶۵٪ ++CF فرایند قطبش و یونش گاز صورت گرفته و یونهای F⁻⁻ به سطح نمونههای نیترید سیلیسیم حمله کرده و با آن وارد واکنش میشوند:

 $Si+4F_{ads} = (SiF_4)_{ads} \rightarrow (SiF_4) \uparrow g_{as}$

بدین ترتیب دانههای نیترور سیلیسم مورد حمله قرار گرفته و فاز مرزدانه (فاز شیشه) دست نخورده باقی میماند [۱۳]. بهترین نتیجه با ولتاژ قطبش ۲۲۰ ولت، زمان ۳ دقیقه، و فشار گاز ۱mtor حاصل میشود.

مشاهدات میکروسکوپی و تعیین پارامترهای ریزساختاری

پیش از مشاهدات میکروسکوپی لازم است سطح نمونههای سرامیکی با فلز پوشش دهیم تا رسانش الکترونی پیدا کنند. برای این منظور لازم است یک لایهٔ نازک کربن کاتدی یا طلا با استفاده از یک دستگاه افشانهٔ بخار در شرایط ۱۵ امپر به مدت ۲ دقیقه روی سطح افشانده شود.

برای نشان دادن درجهٔ همگنی و چگونگی حضور تخلخلها در ریزساختار و نیز برای بررسی کمی و کیفی ریزساختاری نمونههای مورد مطالعه با ریز ساختار دو گانه (دانههای سوزنی کشیده در زمینهای از دانههای ریز) مشاهدات ریزساختاری با یک میکروسکوپ الکترونی روبشی با گسترهٔ بزرگنماییهای 1000 تا 28000 و بررسی کمی ریز ساختارها با استفاده از روش وتینگ انجام گرفت [۱۴]. با تصاویر به دست آمده از SEM در وضعیت SE با بزرگنمایی ۱۰۰۰ تا ۲۰۰۰ میتوان درجهٔ همگنی ریزساختار و نیز درجه و چگونگی حضور تخلخلها را تعیین کرد. در بزرگنماییهای ۲۰۰۰ الی ۸۰۰۰ با تصاویر مناسب بررسی کمی اندازه و شکل دانهها انجام گرفت. در این وضعیت میتوان سطح مقطع شکست را نیز مطالعه کرد و یا دلایل شکست (مثل تخلخل یا اخالها و غیره) را تعیین کرد.

تعیین قطر و نسبت کشیدگی متوسط دانهها

در آغاز تصاویر میکروسکوپی به اندازهٔ قالب 4₄ بزرگنمایی شده و با کنار هم چیدن این قالبها، مجموعهای به هم پیوسته از ۴۰۰–۳۰۰ دانهٔ بلوری تشکیل داده و سطح متوسط دانهها به صورت زیرمحاسبه شدند[۹،۶]

A=A₀×10⁸/[(GG₀)²N] که در آن به ترتیب ₆₀: مساحت کل مجموعه، G بزرگنمایی مطابق با فیلم نگاتیو، و G₀ بزرگنمایی عکس چاپ شده نسبت به فیلم نگاتیو است. با فرض اینکه بیشتر دانهها کروی باشند قطر متوسط دانهها از رابطهٔ زیر به دست میآید:

 $d = 1.38A^{0.5}$

برای ساختارهایی که ریزساختار آن به طور محسوسی دو گانه باشد، طول و عرض تک تک دانهها مورد اندازه گیری قرار گرفت و سپس نسبت کشیدگی هر دانه محاسبه و با توجه به تعداد کل دانههای مورد اندازه گیری نسبت کشیدگی متوسط دانهها (\overline{a}) به دست آمد (شکل ۳). پس از اندازه گیریهای اولیه به صورت دستی تمام محاسبات به صورت کامپیوتری انجام گرفت. با استفاده از \overline{a} می توان طول متوسط (\overline{L}) دانههای کشیده را از رابطه زیر تعیین کرد:

 $\overline{L} = \overline{d} \times \overline{a}$



شکل۳ طرحوارهای از نمایش پارامترهای ریزساختاری روی دانههای بلوری.

مشاهدات میکروسکوپی برای بررسی فاز مرزدانهای

به جهت نقش مهم فاز بین دانهای به عنوان فاز ثانویه که ناخالصیها و یا ترکیبات آنها در آن جمع میشوند، در رفتار مکانیکی سرامیکها در دماهای بالا لزوم بررسی و مطالعهٔ آن از نظر دیرگدازی، ترکیب شیمیایی، درجه بلوریشدن، و خواص گرمایی آن کاملا روشن است. مطالعهٔ فاز بین دانهای به علت ضخامت چند میکرونی آن بسیار مشکل بوده و فقط با استفاده همزمان دو روش میکرو آنالیز و مشاهده با پرتوهای الکترونی بسیار نافذ، و طول موجهای بسیار کوتاه (۲۰۲۵) انگسترم) امکانپذیر است، زیرا بزرگنمایی نسبتاً بالای تا ۱/۵ میلیون برابر آن هم با درجهٔ تفکیک بالا لازم است.

برای مشاهدهٔ نمونههای سرامیکی با میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی بیشترین ضخامت قابل استفاده در حدود ۳۰ میکرون است که با توجه به سختی و مقاومت به سایش بالای سرامیکها و ترد بودن آنها تهیهٔ چنین نمونههای نازکی بسیار مشکل است و میبایستی کاهش ضخامت در چندین مرحله انجام گیرد. برای رفع این مشکل بخشی از مقطع شکستهٔ نمونه با یک وسیلهٔ نوک تیز الماسی تراش داده شد، و پس از هر خراش نوک الماسه را در محلول الکل شسته تا بدین ترتیب محلولی از ذرات ریز از نمونهٔ مورد نظر حاصل شود. یک قطره از این محلول روی پایهٔ مسی پوشیده با فیلم کربنی قرار داده شد تا پس از بخار شدن مایع (الکل)، بتوان آن را با میکروسکوپ مشاهده کرد. مشاهدات در گسترهٔ بزرگنمایی۲۰۰۰ تا ۲۰۰۰۰ با الکترونی در نقاط مختلف مرزدانه انجام گرفت. با استفاده از این میکروسکوپ، پراش الکترونی در نقاط مختلف مرزدانه انجام گرفت و نقش پراش تهیه شد که از روی آن با استفاده از رابطهٔ براگ و روابط هندسه و فیزیک بلور و کارتهای استاندارد ASTM، فازهای بلوری-شدن که در فاز وشکسانی بین دانهای پراکنده است، مورد شناسایی قرار گیرند.

با استفاده از فناوری EDS در میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی آنالیز عنصری در نقاط مختلف مرزدانه (فاز آمورف و دانه های بلوری) انجام گرفت.

برای مقایسه و تاییدی بر نتایج به دست آمده از مد پراش TEM آنالیز کانی شناختی از فاز مرزدانهای، با استفاده از پراش پرتو X (XRD) با مشخصات (۲۰mA، ۴۰KV، هدف مسی با طول موج λ ۴۲ $^{\Lambda}$ (λ = λ و با فیلتر نیکل) بر روی نمونههای مشابه انجام گرفت. برای آگاهی از نقش گرما، تعدادی از نمونهها پیش و پس از گرمادهی نیز مورد آنالیز XRD قرار گرفتند. همهٔ طیفهای پراشیده در گسترهٔ زاویهای (۲۵)، از ۱۰ تا ۹۰ درجه، با سرعت روبشی ۲ درجه در دقیقه انجام گرفت. نتایج آزمایش به صورت طیفی از قلههای پراشیده بوده است که با استفاده از طیفهای استاندارد ASTM مورد شناسایی قرار گرفتند، به طوریکه قلههای نا آشنا با بالاترین شدت یا ارتفاع با قلههای استاندارد با وضعیت مشابه مقایسه شدند.

بحث و بررسی

۱۳۸

مقايسهٔ انواع روشهای حکاکی

در استفاده از میکروسکوپ الکترونی برای تعیین پارامترهای ریزساختاری چون اندازه و شکل دانهها، لازم است مرزدانهها قابل رویت باشد که این خواست با ایجاد اختلاف سطح بین مرزها و زمینهٔ دانهها امکانپذیر میشود. از عوامل شیمیایی، گرمایی، مکانیکی، و پلاسما برای تعیین خوردگی، بخار شدن، و یا سایش مکانیکی ماده در مرزدانهها، که مناطق ضعیفتری هستند، استفاده شد که به فرایند حکاکی یا سایش معروف است و روی نمونههای با سطوح صیقلی انجام می گیرد. برای سرامیکهای اکسیدی معمولاً حکاکی گرمایی و سرامیکهای غیراکسیدی، به علت ناپایدار بودن در برابر گرما و پدیدهٔ اکسایش، غالباً از روشهای شیمیایی و یا پلاسما استفاده می شود.

حکاکی گرمایی برای نمونههای سرامیکی بر پایهٔ سیلیسیم، در اتمسفر خنثی مثل آرگون یا ازت و یا خلا انجام گرفت تا از اکسایش آنها جلوگیری شود. دمای فرایند مورد نظر معمولاً ^C ب۲۰۰ زیر دمای پخت بود و زمان نگهداری در این دما برای غیر اکسیدها کمتر از اکسیدهاست، و بسته به نوع سرامیک از ۲۰–۹۰ دقیقه تغییر می کند[۱۵]. دمای حکاکی معمولا به شدت تابع ترکیب شیمیایی نمونه، میزان فاز مرزدانهای، و ترکیب شیمیایی آن است در این روش، ساز و کار آشکارشدن مرزدانهها به خاطر بخار شدن فاز بین دانهای آنهاست. چنانچه دما و یا زمان سایش بالا باشد امکان تغییر ماهیت ریزساختار بواسطهٔ رشد دانه و سایر عوامل وجود حکاکی گرمایی ۲۵۰ درجه سانتی گراد به مدت ۳۰ دقیقه حاصل شد که تصویر میکروسکوپی آن در شکل ۴ الف امده است. چنانکه دیده میشود در مقایسه با روشهای دیگر حکاکی، به گرمایی نیترید سیلیسیم بود در مقایسه با روشهای دیگر حکاکی، به گرمایی نیترید سیلیسیم به سیلیسیم فلزی باشد.

برای مقایسه نمونههایی با ترکیب مشابه مورد حکاکی شیمیایی قرار گرفتند، که ساز و کار آن شبیه ساز و کار گرمایی بود و عوامل خورندهٔ شیمیایی، مرزدانهها را مورد حمله قرار میدهند. در فرایند شیمیایی معمولا نمونهها به طور یکنواخت ساییده نشده و تابع جهتهای بلوریشدن و میزان و ترکیب فاز بین دانهای است [۱۵]، و از طرف دیگر کنترل آن مشکل و به شدت تابع دمای محلول و یا نمک مذاب مورد نظر، و زمان غوطه وری آن است. با اندکی تغییر در دما یا زمان، نتیجه بکلی تغییر میکند و ممکن است در بعضی از نواحی حتی دانهها نیز خورده شده باشند (زمان بیش از حد) و یا حتی مرزدانهها نیز آشکار نشده باشد (زمان کم). (شکل ۵). چنانکه دیده شد برای حکاکی شیمیایی در یک دمای معین زمان فرایند تاثیر مهمی بر مشاهدات ریزساختاری می گذارد. انتخاب زمان مناسب معمولا تجربی بوده و باید با توجه به ترکیب شیمیایی فاز مرزدانهای و دمای محلول یا مذاب انتخاب شود. بین عوامل حکاکی، NaOH مناسب تر شناخته شد زیرا نه مانند HNO₃ تخریب کننده و نه چون KNO₃ و یا KOH ضعیف است. برای عوامل ضعیف تر لازم بود دما را افزایش داده که در این صورت کنترل زمان را مشکل تر می کرد. به طور کلی عوامل اسیدی خوردگی یکنواختی ایجاد نمی کند و مناسب نیستند. برای نیترید سیلیسیم، حکاکی در NaOH با دمای C^o ۳۵۰ و به مدت ۵ دقیقه به بهترین پاسخ رسیدیم (شکل ۴ب).

مشکلات مربوط به روشهای گرمایی و شیمیایی را میتوان با حکاکی ترموشیمیایی حل کرد که از یک طرف طول زمان فرایند گرمایی را کاهش میدهد، و از طرف دیگر جهتدار بودن روش شیمیایی نیز کاهش مییابد. در این روش نمونهای که قبلا مورد حکاکی شیمیایی قرار گرفته بود تحت تاثیر گرما قرار میگیرد. در این بررسی از فناوری پلاسما نیز برای حکاکی سطح نمونههای نیترید سیلیسیم استفاده شد که نتایج بهتری نسبت به فناوریهای دیگر به دست آمد (شکل ۴ج)، زیرا از حساسیت و درجهٔ تفکیک بالایی برخوردار است. در این فناوری بر خلاف روشهای گفته شده، دانههای بلوری مورد حمله قرار میگیرند. اساس ساز و کار این روش بر مبنای واکنش یک گاز خورنده از نوع هالوکربن با دانههای نیترید سیلیسیم و ایجاد ترکیبات فرار چون 4Sif یا Sif2 است که سطح را ترک میکنند. مراحل مختلف این ساز و کار را میتوان به صورت زیر بیان کرد, [۱۶،۱۷].

 $(F_2)_{gas} \rightarrow (F_2)_{ads} \rightarrow 2F_{ads}$ $(F_2)_{ads} \rightarrow 2F_{ads}$ $(F_2)_{gas} \rightarrow (F_2)_{ads} \rightarrow 2F_{ads}$ $(F_2)_{ads} \rightarrow (SiF_4)_{ads}$ T_- واکنش $(SiF_4)_{ads} \rightarrow (SiF_4)^{\uparrow}gas$ $(SiF_4)_{ads} \rightarrow (SiF_4)^{\uparrow}gas$ $(SiF_4)_{ads} \rightarrow (SiF_4)^{\uparrow}gas$ $(F_4)_{ads} \rightarrow (F_4)_{ads}$ $(F_1)_{ads} \rightarrow (F_4)_{ads}$ $(F_1)_{ads} \rightarrow (F_2)_{ads} \rightarrow (F_1)_{ads}$ $(F_2)_{ads} \rightarrow (F_2)_{ads}$ $(F_1)_{ads} \rightarrow (F_2)_{ads} \rightarrow (F_2)_{ads}$ $(F_2)_{ads} \rightarrow (F_2)_{ads} \rightarrow (F_2)_{ads}$ $(F_1)_{ads} \rightarrow (F_2)_{ads} \rightarrow (F_2)_{ads}$ $(F_2)_{ads} \rightarrow (SiF_4)_{ads}$ $(F_2)_{ads} \rightarrow (F_2)_{ads}$ $(F_2)_{ads} \rightarrow (SiF_4)_{ads}$ $(F_2)_{ads} \rightarrow (F_2)_{ads}$ $(F_2)_{ads} \rightarrow (SiF_4)_{ads}$ $(F_2)_{ads} \rightarrow (F_2)_{ads}$ $(F_2)_{ads} \rightarrow (F_2)_{ads}$ $(F_2)_{ads} \rightarrow$

 $CF_3 + F = CF_4 \qquad \qquad C_{ads} + 4F = CF_4$

سرعت سایش پلاسما به مقدار زیادی بستگی به غلظت یونهای فلوئور در جریان گازی پلاسما و انرژی یونها (شدت جریان و ولتاژ فرایند) دارد. با برسیهای تجربی انجام گرفته معلوم

زیر که واکنش دوبارهٔ اتمهای F و C است جلوگیری میکند:

شد که مخلوط گازی ۱۶O₂ ٪ + ۸۰CF₄ / زمان حکاکی ۳ دقیقه و ولتاژ قطبش ۲۰۰ ولت بهترین نتیجه را می دهد (شکل ۴ ج).

لازم به یادآوری است که نمونههای بدون سایش در مد الکترونهای ثانویه (SE) قابلیت مشاهدات میکروسکوپی را فراهم نمیکنند. در این حالت با استفاده از الکترونهای نفوذی، دانههای بلوری و فاز مرزدانه بر اساس انالیز شیمیایی آنها مورد تفکیک قرار میگیرند، به طوریکه زمینهٔ دانهها تاریک و فاز شیشه سفید رنگ است (شکل ۱۴). لازم به ذکر است که با استفاده از آن میتوان به خوبی مسیرهای گسترش ترک را در آزمونهای مکانیکی به خوبی مشاهده کرد و ساز و کارهای جلوگیری از گسترش ترک را مطالعه کرد.



شکل ۴ انواع ریزساختارهای به دست آمده از نیترید سیلیسم در فرایندهای مختلف حکاکی الف: گرمایی در ۲۵۰°۳۵ و به مدت ۳۰ دقیقه. ب: حکاکی شیمیایی با NaOH در دمای۲۰ ۳۵۰ به مدت ۵ دقیقه .

ب. عنا بی سیمی یی با ۱۵۵۲ از عنای ۳۰ به سال سالیم ج: پلاسما با ۸۵CF4٪ و ۱۵O2٪ بمدت ۳۰ دقیقه . د: بدون فرایند حکاکی و مشاهده به روش SE.



شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی SEM از یک نمونه نیترید سیلیسیم در شرایط مختلف سایش شیمیایی با NaOH الف: C° ۴۰۰ و ۲ دقیقه ب: C° ۴۰۰ و ۳ دقیقه ج: C° ۳۰۰ و

پارامترهای ریزساختاری

آنالیز کمی تصاویر میکروسکوپی به دو روش دستی و نرم افزاری انجام شد که در حالت نرمافزاری کیفیت بالایی برای تصویر لازم بود تا از هر گونه خطا در محاسبات پرهیز شود که لازمهٔ آن دقت در آمادهسازی نمونه از نظر صیقلکاری، حکاکی، و غیره است. برای اندازه گیری پارامترهای یاد شده بر مبنای تصویر میکروسکوپی روشهای مختلفی استفاده میشود. در این کار روشهایی بر مبنای محاسبهٔ سطح متوسط دانهها و روش شمارش نقطهای که نتایج نسبتاً دقیقتری را می دهند، مبنای کار قرار گرفتهاند [۱۸].

در مطالعهٔ ریزساختاری سرامیکهای بر پایه سیلیسیم که در اکثر موارد ساختار دو گانه از خود نشان می دهند، تعیین پارامترهای ریزساختاری به خصوص نسبت کشیدگی دانهها به سادگی قابل انجام نبود و با خطا همراه بوده است، زیرا دانهٔ سوزنی و کشیده در جهتهای مختلف تبلور یافتهاند و امتداد طولی تمامی دانهها موازی با سطح برش نیستند. برای نشان دادن آن نمونهای از نیترید سیلیسم مورد حکاکی شیمیایی قرار گرفت (نمک مذاب NaOH در دمای $^{\circ}$ ۴۵۰ به مدت ۷ دقیقه) به طوریکه تمام فازهای مرزدانهای و دانههای ریز، خورده شد و دانههای سوزنی که قویترند و کمتر مورد خورندگی قرار میگیرند باقی ماندند. با مشاهده میکروسکوپی آن (شکل ۶) می توان به خوبی دانههای سوزنی منشوری شکل β را در حالت سه بعدی که در جهات مختلف پراکنده شدهاند مشاهده کرد، و می تواند مصداقی بر فرضیهٔ یاد شده باشد. به تجربه ثابت شد که در حدود ۱۰٪ از دانههای کشیده در جهت عمود بر جهت پرس قرار می گیرند.

اگر فرض کنیم که همهٔ دانهها منشورهای استوانهای باشند، اندازه گیری عرض مقاطع دانهها می تواند به عنوان قطر واقعی محسوب شود. اما طول این دانهها به عنوان طول ظاهری آنهاست (L_a) زیرا دانهها در جهتهای مختلف رشد کردهاند و روی سطح فقط تصویر مقطع آنها مشاهده می شود. بنابراین مقادیر نسبت کشیدگی نیز ظاهری است. $a^i{}_a = L^i{}_a$ / d^i به عنوان نسبت کشیدگی متوسط در وتینگ ۹۵ ٪ از بالاترین مقدار اندازه گیری شده برای \overline{a} به عنوان نسبت کشیدگی متوسط در اندازه گیری عرض مقاطع دانهها به عنوان طول ظاهری آنهاست (L_a) می وتینگ ۹۵ ٪ از بالاترین مقدار اندازه گیری شده برای \overline{a} به عنوان نسبت کشیدگی متوسط در نظر گرفته می شود.

شکل ۷ نتایج اندازه گیری و محاسبات همراه با تصویر میکروسکوپی تعدادی از نمونههای شاخص جهت مقایسه آورده شدهاند. در این شکل تصاویر میکروسکوپی نمونههایی از نیترید سیلیسیم که در شرایط مختلف مواد اولیه و ساخت تهیه شدهاند آمدهاند که از مقایسه آنها به خوبی میتوان دگرگونی ریزساختار با تغییر در شرایط ساخت را مشاهده کرد.

به عنوان مثال، با مقایسهٔ تصاویر A و D میتوان مشاهده کرد چنانچه دما و زمان پخت بیش از حد بالا و یا طولانی باشد سیستم در جهت کاهش انرژی سطحی عمل کرده و ساختار در جهت درشت شدگی و هم محور شدن دانهها دگرگون میشود و برای آن بالاترین قطر متوسط دانه بالا (۰٫۹۱ میکرون) و نسبت کشیدگی پایین (۴٫۲۸) را داریم. در حالیکه با افزایش همزمانی دما و افزایش اکسید دیرگداز ایتریم به عنوان مادهٔ کمک تفجوشی، دگرگونی ریزساختار در جهت افزایش نسبت کشیدگی دانههای سوزنی دگرگون میشود (تصاویر A و ریزساختار در جهت افزایش نسبت کشیدگی دانههای سوزنی دگرگون میشود (تصاویر A و و B بررسی کرد. به طوریکه برای نمونهٔ B که از پودر با درصد بالای فاز α و شامل ذرات هم محور و منظم تهیه شده، ریز ساختار خود استحکام یافته با نسبت کشیدگی بالا برای دانههای سوزنی حاصل شده است.



شکل ۶ تصویر میکروسکو<mark>پیSEM یک نمونه نیترید سیلسیم حکاکی شده با NaOH در دمای⁶۵۰° به مدت ۷ دقیقه. به مدت ۷ دقیقه.</mark>



 $\overline{a} = 8, \ \overline{L} = 3,49, \ \overline{d} = 0,43$ $\overline{a} = 9, \ \overline{L} = 5,22, \ \overline{d} = 0,61$



شکل ۲ تصاویر SEM از نمونه های تهیه شده در شرایط مختلف مطابق با جدول ۱ همراه با منحنیهای توزیع اندازهٔ طول و عرض دانه ها.

ماهیت فاز مرزدانهای

β برای سرامیکهای بر پایه سیلیسیم، ریز ساختار نهایی متشکل از دانههای کشیدهٔ (μα) به عنوان فاز غالب که با فاز بین دانهای امورف (سیلیکات یا اکسی نیترور) به هم پیوند خوردهاند (شکل ۸) و در صورتی که تبدیل فازی $β \leftarrow \alpha$ کامل نشده باشد، فاز باقی ماندهٔ α به صورت دانههای غالباً هم محور و ریزتر نسبت به β (μm) 7 - (1 - 1) در ریزساختار حضور خواهد داشت.

نسبت کشیدگی دانههای β معمولا بین ۱۵–۵ میکرومتر متغیر بوده و بستگی به شرایط پخت و خلوص، ریختشناسی، محتوی فازی از نظر α و β ، و اندازهٔ ذرات پودر اولیه دارد. هر قدر این نسبت بزرگتر باشد خواص مکانیکی سرد و گرم افزایش مییابد.

در این بررسی با استفاده از مد پراش میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی و مشاهدات میکروسکوپی روش نسبتا جدیدی را برای شناسایی ماهیت فاز مرزدانهای طرح کردیم. شکل ۹ فیلم پراش انجام گرفته در نمونهٔ نیترید سیلسیم شامل ۱۴٪ Y_2O_3 /۶ Y₂O₃ و تفجوش شده در دمای 0° ۲۱۰۰ به مدت ۶۰ دقیقه در اتمسفر ازت به روش پرس گرم با فشار مکانیکی ۴۵ مگاپاسکال را نشان میدهد. فیلم تهیه شده دارای نقاط زیادی حاصل از پراش است که هر یک نمایندهٔ گروهی از صفحات در شبکه بلوری نمونه هستند. با استفاده از رابطهٔ براگ ($2d_{hkl}$) مگاپاسکال را نشان میده. فیلم تهیه شده دارای نقاط زیادی حاصل از پراش است که هر یک نمایندهٔ گروهی از صفحات در شبکهٔ بلوری نمونه هستند. با استفاده از رابطهٔ براگ ($2d_{hkl}$) موج میتوان شاخص صفحه مده دیک را تعیین کرد. با توجه به کوچک بودن طول موج پرتو X مورد استفاده در مقایسه با d_{hkl} میتوان زاویهٔ براگ را کوچک فرض کرد و تقریب زیر را در نظر گرفت

 $2\theta \approx D/L \Longrightarrow Dd = L\lambda : \qquad \qquad 2d_{hkl} \ \theta \approx \lambda :$

که در آن D فاصله بین نقطهٔ مرکزی و نقطه مورد اندازه گیری روی فیلم، L فاصلهٔ بلور و فیلم که قطر دوربین نامیده می شود. در این بررسی LA معادل ۲۰٫۹ بوده است و بدین ترتیب با اندازه گیری D بر روی فیلم، d_{hkl} مربوط به هر گروه از نقاط که بر یک مسیر دایرهای قرار گرفتهاند و نمایندهٔ صفحات هم خانواده هستند محاسبه شدند و لیستی از d_{hkl} حاصل شد (جدول ۲) و بدین ترتیب با استفاده از کارتهای استاندارد ASTM، امکان شناسایی ترکیبات احتمالی وجود دارد.

با استفاده از دادههای جدول ۲ و روابط فیزیک و هندسهٔ بلور، پارامترهای بلوری محاسبه شدند که برای نمونهٔ مورد مطالعه، مقادیر Å = 10,40 Å و b = 10,70 Å و c = 7/4 Å دست آمدند که در این صورت شناسایی ترکیب بلوری مورد جستجو آسانتر می شود. برای نقش پراش مورد مطالعه، ترکیبات Al₂O₃.Y₂O₃ و Si₃N₄.SiO₂.4Y₂O₃ با دادههای به دست آمده مطابقت داشتند. برای اطمینان از شناسایی انجام گرفته، همین نمونه با پرتو X مورد بررسی قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۱۰ آمده است که مطابق با آن، ترکیبهای فوق از برای قلههای پراشیده شناسایی شدند.



شکل ۸ ریز ساختار شماتیکی نیترید سیلیسیم که در آن فاز بین دانهای به خوبی مشخص شده است.



شکل ۹ فیلمی از پراش سنجی فاز بین دانهای از نمونهٔ C.

D (mm)	d _{hkl} (°A)	h _i k _i l _i
• ,\alpha	۴,۱۸	• 51
۰٫۸۳	٣,۴٨	• • ٢
۶۶ _۱	۲٫۷۸	
۵۵/ •	۲٫۳۲	۴۱ 🖹
•,44	١,٧۴	۲۲۳
۰ ٫۳۴	١,۴۴	48.

جدول ۲ آنالیز و دادههای محاسبه شده بر مبنای فیلم پراش سنجی شکل ۹.



شکل ۱۰ طیف قلههای پراشیدهٔ پرتو X از نمونهٔ C.

برای مطالعهٔ بیشتر در گسترههای بلوری و آمورف در درون فاز مرزدانهای، آنالیز شیمیایی نقطهای در بزرگنماییهای بالا با استفاده از TEM انجام گرفت [۱۹]. تصاویر میکروسکوپی و میکروآنالیز مربوط به نواحی آمورف و بلوری به ترتیب در شکلهای ۱۱ و ۱۲ آمدهاند. از روی تصاویر میکروسکوپی به خوبی می توان هم زیستی یک فاز امورف و بلوری را مشاهده کرد. با مقایسهٔ نمودارهای آنالیز، دیده میشود که گسترهٔ بلوری غنی از ایتریم بوده و قلهٔ مشخصی از و عمی آن و جود دارد. در حالیکه در گسترهٔ بلوری غنی از ایتریم بوده و قلهٔ مشخصی از آن وجود دارد. در حالیکه در گسترهٔ امورف قلهٔ مربوط به ایتریم حذف شده یا خیلی ضعیف آن و جود دارد. در حالیکه در گسترهٔ امورف قلهٔ مربوط به ایتریم حذف شده یا خیلی ضعیف آن وجود دارد. در حالیکه در گسترهٔ امورف قلهٔ مربوط به ایتریم حذف شده یا خیلی ضعیف آن وجود دارد. در حالیکه در گسترهٔ امورف قلهٔ مربوط به ایتریم حذف شده یا خیلی ضعیف آن وجود دارد. در حالیکه در گسترهٔ امورف قلهٔ مربوط به ایتریم حذف شده یا خیلی ضعیف آن وجود دارد. در حالیکه در گسترهٔ امورف قلهٔ مربوط به ایتریم حذف شده یا خیلی ضعیف آن وجود دارد. در حالیکه در گسترهٔ امورف قلهٔ مربوط به ایتریم حذف شده یا خیلی ضعیف آن وجود دارد. در حالیکه در گسترهٔ امورف قلهٔ مربوط به ایتریم حذف شده یا خیلی ضعیف آن وجود دارد. در حالیکه در گسترهٔ امورف که قلههای نسبتاً مهمی از کلسیم، ازت، مرزدانه دارد[۳۳–۲۰]. در مقابل گسترهٔ فاز امورف که قلههای نسبتاً مهمی از کلسیم، ازت، سیلیسیم، و اکسیژن را میدهد، میتوان چنین توجیه کرد که با تشکیل فازهای بلوری ناخالصیها به سمت منطقهٔ آمورف رانده شدهاند [۱۹].

از نکات برجسته دیگر اینکه در نقاط سه گانه قلههای برجستهتری از ایتریم در گسترهٔ فازهای بلورین و به دنبال آن درصد بالاتری از ناخالصیها در گسترهٔ فاز آمورف مشاهده می شود که به مفهوم درصد بالاتر بلوری شدن در این گسترهاست (شکل ۸).



شکل ۱۱ تصاویر TEM مربوط به دو نقطه از فاز بیندانهای نمونهٔ C.



شکل۱۲ آنالیز شیمیاییEDS مربوط به مناطق الف: بلوری شدن ب: امورف نشان داده شده در شکل ۱۱.

در این کار پژوهشی برای بررسی نقش چرخههای گرمادهی روی بلوریشدن جزئی فاز مرزدانهای، نمونهای از نیترید سیلیسیم شامل ۸٪ Y_2O_3 و $\Lambda/١٪$ Al_2O_3 انتخاب شد و گرمادهی در 0 ۱۳۵۰ به مدت ۳۰ دقیقه در اتمسفر ازت صورت گرفت که نتایج مطالعات XRD این نمونه پیش و پس از گرمادهی در شکل ۱۳ آمده است. مطابق شکل پیش از گرمادهی، نمونه هیچ قلهای که نماینده بلوریشدن فاز بین دانهای ضمن پخت باشد از خود نشان نمی دهد و فاز آمورف به صورت زمینهٔ پیوسته در θ ۲ بین ۲۲ تا ۳۷ درجه ظاهر می شود، ولی پس از گرمادهی، قلههای مختلفی از فازهای بلوری مطابق با انواع ترکیبهای سیلیکات یا آلومینات ایتریم ظاهر شدهاند و زمینهٔ طیف به طور قابل توجهی کاهش یافته است.



بر داشت

• با بررسی انواع شرایط صیقلکاری بهترین نتیجه زمانی به دست میآید که فرایند با خمیر الماسه ۱۵ میکرون شروع شده و تا مرحلهٔ نهایی یک میکرون ادامه یابد. در مرحله یک میکرون طول زمان بلندتر تا ۳۰ دقیقه و سرعت دورانی و فشار اعمال شده بالاتر، کیفیت سطحی بهتری را میدهد.

• از میان روشهای حکاکی گرمایی، شیمیایی، و پلاسما، فرایند پلاسما تصویر میکروسکوپی با درجهٔ تفکیک بالاتری را میدهد که برای آنالیز تصویر و اندازه گیری پارامترهای میکروسکوپی مناسب است. مطالعات و بررسی انجام شده روی فازهای بین دانه ای در نیترید سیلیسیم، نشان میدهد که قابلیت بلوری شدن در حضور درصد بالاتر Y₂O₃ تا ۱۴٪ و با انجام پسا تفجوشی در دمای بالاتر از S⁰ ۱۴۰۰ افزایش می ابد.
 با توجه به آنالیزهای انجام شده، بالاترین حد بلوری شدن فاز مرزدانه ای در نقاط سه گانه رخ

داده و از نوع سیلیکاتها و الومیناتهای ایتریم است که به طور قابل توجهی خواص ترمومکانیکی سرامیک را افزایش میدهد که میتواند به دلیل ناپایدار بودن این مناطق (مساحت سطحی بالاتر) و تحرکپذیری بالاتر اجزای انیونی و کاتیونی باشد.

 به منظور مطالعات کمی و کیفی فازهای بین دانهای با TEM، مشاهدات بر روی ذرات تراشه از نمونههای مورد مطالعه دقیقتر و راحت تر از مشاهدات روی نمونهٔ نازک است که مراحل پر زحمت و وقت گیری را به همراه دارد.

تشکر و قدردانی

بر خود لازم میدانم مراتب قدردانی و تشکر خود را از مسئولین محترم آزمایشگاه GEMPPM (گروه مهندسی متالورزی فیزیکی و فیزیک مواد) به ویژه پرفسور فانتزی از انستیتو علوم کاربردی شهر لیون فرانسه که اینجانب را پشتیبانی علمی و عملی کردهاند اعلام نمایم.

مراجع

[1] Hirosaki N., Akimune Y., "Effect of grain growth of β -silicon nitride on strength", weibull modulus, and fracture toughness - J. Am. Ceram. Soc., 1993, Vol. 76, N° 7, P 1982-94.

[2] Hirao K., Nagaoka T., Brito M. E., Kanzaki S., "Mechanical properties of silicon nitride with tailored microstructure by seeding", J. Ceram. Soc. Japan, 1996, Vol. 104, P. 55-59.

[3] Wotting G., Kanka B., Ziegler G., "Microstructural development, micostructural characterisation and relation to mechanical properties of dense silicon nitride – Fortschrittsber", DKG, N° 1, 1985, P.83-96.

[4] Pyzik A. J., Beaman D. R., "Microstructure and properties of selfreinforced silicon nitride", J. Am. Ceram. Soc., 1993, Vol. 76, N° 11, P; 2737-44.

[5] Sajgalik P., Dusza J., Hoffmann J., "Relation between microstructure, toughening mechanisms, and fracture toughness of reinforced silicon nitride ceramics", J. Am. Ceram. Soc., 1995, Vol. 78,N° 10, P; 2619-24.

[6] Becher F., "Microstructural design of toughened ceramic", J. Am. Ceram. Soc., 1991 Vol. 74, N° 2, P. 255-69.

[7] Lee W. E., Rain W. M., "Ceramic microstructures property control by processing", University Sheffield U.K, 1994, P.29-70.

مطالعات فاز مرزدانهای و ریزساختاری...

[8] Wotting G., Ziegler G., "Microstructurale development of sintered, hotpressed and hot isostatic-pressed silicon nitride", Science of ceramics, 1983, Vol. 12, P. 412-424.

[9] Olagnon C., "Influence des conditions d'élaboration sur la microstructure et les propriétés mécaniques du nitrure de silicium", Thèse Doctorat, Institut National des Science Appliquées de Lyon-France, 1990, 140p.

[10] Tsuge A., "Grain-boundary phase crystallisation of silicon nitride with material loss during heat treatment", J.Am. Ceram. Soc., 1989, Vol. 72,N° 10, P; 2014-16.

[11] Rouxel T., Besson J. L., Goursat P., "Improvement of creep resistance of sintered silicon nitride by hot isostatic extrusion of intergranular glass", J. Am. Ceram. Soc., 1993, Vol. 76,N° 11, P; 2790-94.

[12] Falk L. K. L., Dunlop G. L., "Crystallisation of the glassy phase in an SI3N4 material by post-sintering heat treatments", J. Mater. SC., 1987, Vol. 22, P; 4369-76.

[13] Boberski C., Peuckert M., Selgret H., "Crystalisation of the intergranular phase in silicon nitride ceramics with rare earth oxide sintering additives", Third Euro-Ceramics, 1993, Vol. 1, P. 378-382.

[14] Lagarde T., Pelletier J., Arnal Y., "Parametric study of the etching of SiO_2 in SF_6 plasmas: Modeling of the etching kinetics and validation", J.Vac. Technol., 1999, B17 (1), P.1-9

[15] Simon G., John A. Little, Julia E. King, "Etching and microstructure of engineering ceramics Materials Characterization", 1995 34 (1), P.1-8

[16] Mttomo M., Sata. Y., "*Plasma etching of non-oxide ceramics*", J of Material Science letters., 1990, 10, P.83-84

[17] Ray K., Maiti CK., "Rapid plasma etching of silicon, silicon dioxide, and silicon nitride using microwave discharge", J. of Sci. Technology. 1993, 8, P.599-604

[18] Friedrich F., Komac M., Kolar D., "Microstructure development during gas pressure sintering of SI3N4", Third Euro-Ceramics, 1993, Vol. 1, P. 398-402.

[19] Kleebe H.J., "Structure and chemistry of interfaces in Si3N4 ceramics studied by transmission electron microscopy", J. Ceram. Soc. Japon, 1997, Vol. 105, N° 6, P; 490-513.

[20] Sanders W. A., Mieskowski D. M., "Strength and microstructure of sintered SI3N4 with rare-earth-oxide additions", J. Am. Ceram. Soc. BULL., 1985, Vol. 64,N° 2, P; 304-09.

مهدى كلانتر

[21] Zutshi A., Haber A., Niez E., Adams W., Wachtman B., "Processing microstructure, and wear behavior of silicon nitride hot- pressed with alumina and yttria", J. Am. Ceram. Soc., 1994, Vol. 77, N° 4, P; 883-90.
[22] Mulla M.A., Krstic V. D., "Low temperature pressureless sintering of

 β -SiC with Aluminium oxide and yttrium oxide additions" Ceramic Bulletin, 1991, Vol. 70, N° 3, P. 439-443.

[23] Wedel M. K., Falk L. K. L., Ekstrom T., "Characterisation of SI_3N_4 ceramics formed with different oxide additive", J. Hard Material, 1992, Vol. 3, N° 3-4, P; 435-45

[۲۴] کلانتر مهدی، فانتزی جی، "مقاومت به گسترش ترک در دماههای بالا و نقش ارتباطی آن مقاومت به شوک و خستگی گرمایی"، نشریه مهندسی دانشگاه صنعتی اصفهان (استقلال) سال ۳۲ شماره ۱ شهریور ۱۳۸۲ ص ۲۰۲–۱۸۹.

101