

Grain boundary phase and microstructural study on non-oxide Si_3N_4 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 Si_3N_4 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*



مطالعات فاز مرزدانه‌ای و ریزساختاری سرامیکهای غیر اکسیدی نیتريد سیلیسیم

مهدی کلانتر

دانشکده 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 پایه سیلیسیم، به خصوص نیتريد سیلیسیم، مراحل آماده‌سازی نمونه که مقدمه‌ای بر مشاهدات میکروسکوپی هستند، بهینه‌سازی شود و در مرحله 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 گرفتند. برای شناسایی ماهیت فازهای ثانویه بین دانه‌ای از میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی (TEM) در مد پراش، پاشندگی انرژی (EDS)، و پراش پرتو X استفاده شده، و در ضمن روشی نو در تهیه نمونه برای مشاهده با TEM، ارائه شده است. در این بررسی بلوری شدن فاز بین دانه‌ای با تغییر در مقادیر اکسیدهای Al_2O_3 و Y_2O_3 به عنوان کمک تفجوش و نیز چرخه‌های گرمایی به منزله پسا تفجوشی مورد بررسی قرار گرفت به طوریکه نتایج، بلوری‌شدن فازهای مرزدانه‌ای را در گستره ۱۴۵۰-۱۱۰۰ درجه سانتیگراد به خوبی نشان می‌دهد.

واژه‌های کلیدی: حکاکی گرمایی، شیمیایی، و پلاسما - پارامترهای ریزساختاری - نیتريد سیلیسیم - بلوری شدن فاز بین دانه‌ای.

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]. معمولاً با افزایش نسبت کشیدگی (a) و کاهش قطر متوسط دانه‌ها، استحکام افزایش می‌یابد، ولی لازمهٔ افزایش همزمان استحکام و چقرمگی در این گروه از سرامیک‌ها، وجود یک ساختار دو گانه خود استحکام یافته از زمینهٔ دانه‌های هم محور و دانه‌های کشیدهٔ نسبتاً ضخیم است که به طور یکنواخت در زمینه توزیع شده باشند [۴-۶]. از طرف دیگر، پارامترهای ریزساختار و فازی خود به شدت به کیفیت مواد اولیه و شرایط ساخت بدنه سرامیکی وابسته است [۷-۹]. 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 ارزیابی کیفیت مواد اولیه و شرایط ساخت منجر شود.

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 کوالانسی است (بالتر 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 می‌گیرد که کمک موثری به تراکم پذیری می‌نماید پس از سرد شدن نمونه، فاز مایع به شکل یک فاز بی‌شکل شیشه‌ای در مرزدانه‌ها قرار گرفته و به عنوان یک چسب دیرگداز باعث قفل شدن دانهٔ کریستالی می‌شود، ولی متأسفانه 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 نمونه 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 تشکیل ریز ترک‌ها و رشد آنهاست که از جمله می‌توان به رشد ترک آرام در تنش‌های پایین اشاره کرد که به رشد ترک آرام فرو بحرانی معروف است.

امروزه تلاش می‌شود تا با به کار گرفتن تدابیری، تا آنجا که لازم است فاز شیشه را در سرامیک‌ها کاهش دهند که از جمله می‌توان به کاهش استفاده از مواد کمک تفجوش به واسطه استفاده از پودرهای نانو، استفاده از فناوریهای پیشرفته شکل‌دهی و پخت چون اعمال همفشار سرد و گرم [۱۱-۱۲] 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 SiO_2 ، Al_2O_3 و AlN در نیتريد سیلیسیم پس از تشکیل فاز مایع و تراکم پذیری نمونه با سرد شدن یک فاز محلول جامد بلوری تحت عنوان سیالون شکل می‌گیرد بدین ترتیب میزان فاز شیشه کمتری به عنوان فاز مرزدانه‌ای 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 لازمه 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 نقطه نرم‌شدگی دارند.

۲- قابلیت بلوری‌شدن ضمن سرد شدن را داشته باشد که لازمه آن استفاده از مواد کمک تفجوش چون اکسید فلزات نادر مانند اکسید ایتیریم 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 واسطه 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 بلوری شدن 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 نیتريد سیلیسیم و سیالونها) از نظر شیمیایی و کانی‌شناسی مورد شناسایی قرار گیرد.

روش پژوهش

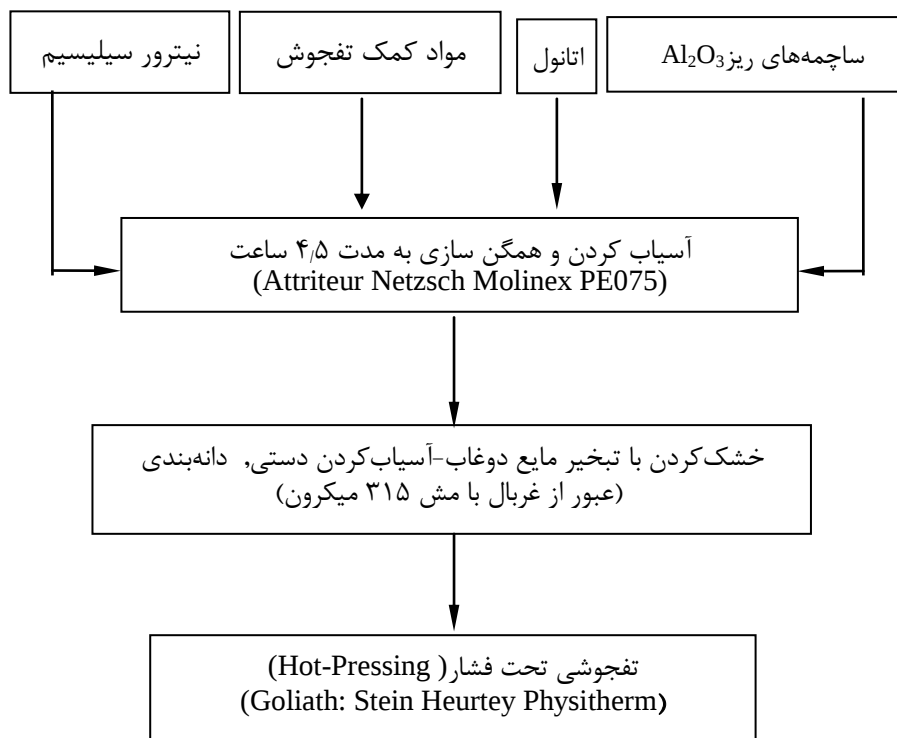
با به کارگیری انواع متفاوتی از مواد اولیه پودری و مواد کمک تفجوش، و اعمال شرایط مختلف برای پخت (جدول ۱) به روش پرس گرم در اتمسفر ازلت، نمونه‌های مختلفی از نیتريد سیلیسیم با تنوع ریزساختاری فازهای مرزدانه‌ای تهیه شدند. مراحل اصلی ساخت نمونه‌ها (آماده‌سازی پودر، شکل‌دادن، و تفجوش) در شکل ۱ به طور طرحدار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

آماده‌سازی سطح نمونه

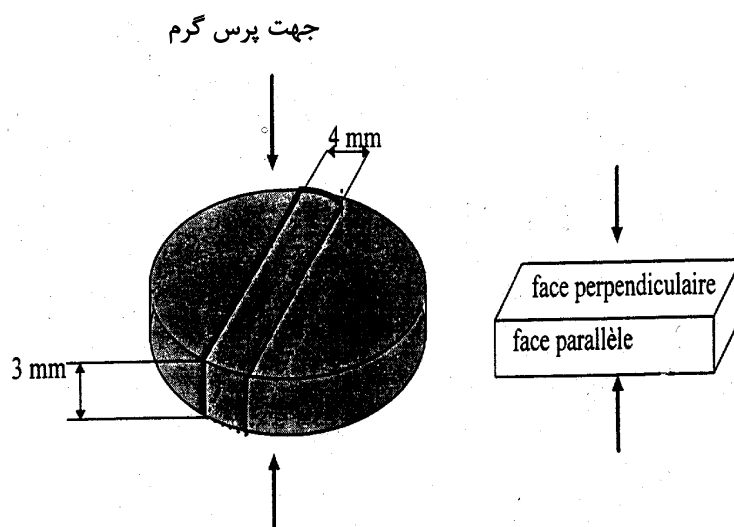
به کمک تیغه‌های برشی الماسی از نمونه‌های دیسکی به قطر ۳۷ میلی‌متر و ضخامت ۴ میلی‌متر که از روش پرس گرم تهیه شده بودند، نمونه‌هایی به ابعاد $3 \times 4 \times 25$ عمود بر جهت پرس، برش زده (شکل ۲) و پس از ماشینکاری و جلا دادن قطر آنها را تا حد یک میکرون رساندیم. برای رسیدن به قطری در این حد، نخست نمونه‌ها 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.

جدول ۱ شرایط مختلف ساخت نمونه‌ها.

نمونه	کیفیت پودر اولیه	دما (°C)	زمان (دقیقه)	نوع و میزان مواد کمک تفجوش	منابع تامین
A	$0.7 \mu m$, $90\% \alpha$ ذرات برگه‌ای و نسبتاً نامنظم	۱۸۰۰	۶۰	$1.5\% Al_2O_3$ $8\% Y_2O_3$	M11: H.C.Starck
B	$0.7 \mu m$, $97\% \alpha$ ذرات هم محور و منظم	۱۸۰۰	۶۰	$1.5\% Al_2O_3$ $8\% Y_2O_3$	UBE: SN-E05
C	$0.7 \mu m$, $90\% \alpha$ ذرات برگه‌ای و نسبتاً نامنظم	۲۱۰۰	۶۰	$1.5\% Al_2O_3$ $14\% Y_2O_3$	M11: H.C.Starck
D	$0.7 \mu m$, $90\% \alpha$ ریخت‌شناسی ذرات برگه‌ای و نسبتاً نامنظم	۲۱۰۰	۹۰	$1.5\% Al_2O_3$ $8\% Y_2O_3$	M11: H.C.Starck



شکل ۱ مراحل اصلی فرایند ساخت نمونه.



شکل ۲ صحنه‌های از چگونگی تهیه نمونه‌ای از عرض دیسکی سه، به دست آمده از پرس گرم.

حکاک

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 نیتريد 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 ۱۶٪ O₂ / CF₄ فرایند قطبش و یونش گاز صورت گرفته و یونهای F⁻ به سطح نمونه‌های نیتريد سیلیسیم حمله کرده و با آن وارد واکنش می‌شوند:



بدین ترتیب دانه‌های نیتريد سیلیسیم 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 لایه نازک کربن کاتدی یا طلا با استفاده از یک دستگاه افشانه بخار در شرایط ۱۵ امپر به مدت ۲ دقیقه روی سطح افشانه شود.

برای نشان دادن درجه 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 گستره بزرگنمایی‌های X1000 تا X8000، 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 درجه همگنی ریزساختار و نیز درجه و چگونگی حضور تخلخل‌ها را تعیین کرد. در بزرگنمایی‌های ۴۰۰۰ 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 اندازه قالب A_4 بزرگنمایی شده و با کنار هم چیدن این قالب‌ها، مجموعه‌ای به هم پیوسته از ۳۰۰-۴۰۰ دانه بلوری تشکیل داده و سطح متوسط دانه‌ها به صورت زیرمحاسبه شدند [۹،۶]

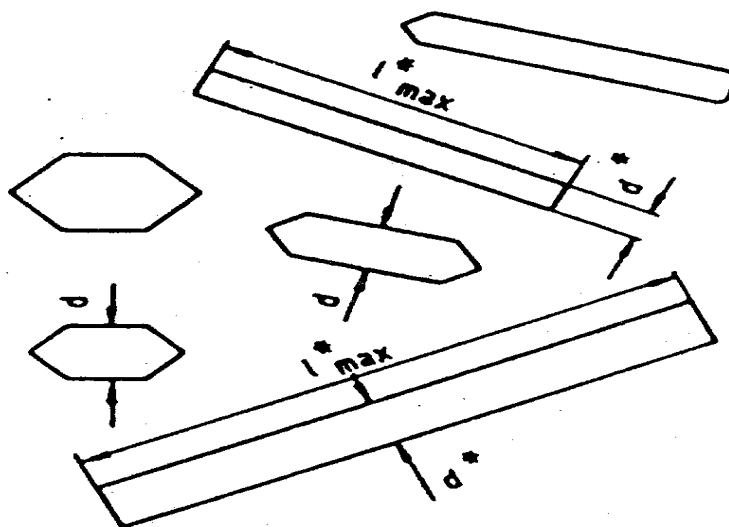
$$A = A_0 \times 10^8 / [(GG_0)^2 N]$$

که در آن به ترتیب A_0 : مساحت کل مجموعه، G بزرگنمایی مطابق با فیلم نگاتیو، و G_0 بزرگنمایی عکس چاپ شده نسبت به فیلم نگاتیو است. با فرض اینکه بیشتر دانه‌ها کروی باشند قطر متوسط دانه‌ها از رابطه 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 اندازه‌گیری قرار گرفت و سپس نسبت کشیدگی هر دانه محاسبه و با توجه به تعداد کل دانه‌های مورد اندازه‌گیری نسبت کشیدگی متوسط دانه‌ها ($\bar{a}$) به دست آمد (شکل ۳). پس از اندازه‌گیری‌های اولیه به صورت دستی تمام محاسبات به صورت کامپیوتری انجام گرفت. با استفاده از $\bar{a}$ می‌توان طول متوسط ($\bar{L}$) دانه‌های کشیده را از رابطه زیر تعیین کرد:

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



شکل ۳ 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 مطالعه آن از نظر دیرگدازی، ترکیب شیمیایی، درجه بلوری شدن، و خواص گرمایی آن کاملاً روشن است. مطالعه 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 (0.025 انگسترم) امکان‌پذیر است، زیرا بزرگنمایی نسبتاً بالای $1/5$ میلیون برابر آن هم با درجه تفکیک بالا لازم است.

برای مشاهده نمونه‌های سرامیکی با میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی بیشترین ضخامت قابل استفاده در حدود 30 میکرون است که با توجه به سختی و مقاومت به سایش بالای سرامیک‌ها و ترد بودن آنها تهیه چنین نمونه‌های نازکی بسیار مشکل است و می‌بایستی کاهش ضخامت در چندین مرحله انجام گیرد. برای رفع این مشکل بخشی از مقطع شکسته نمونه با یک وسیله 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 نمونه مورد نظر حاصل شود. یک قطره از این محلول روی پایه مسی پوشیده با فیلم کربنی قرار داده شد تا پس از بخار شدن مایع (الکل)، بتوان آن را با میکروسکوپ مشاهده کرد. مشاهدات در گستره بزرگنمایی 5000 تا 100000 با یک میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی 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 رابطه 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 (40KV ، 20mA ، هدف مسی با طول موج 0.071nm 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. همه طیف‌های پراشیده در گستره زاویه‌ای (2θ)، از 10 تا 90 درجه، با سرعت روبشی 2 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

مقایسه 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 زمینه 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 می‌گیرد. برای سرامیک‌های اکسیدی معمولاً حکاکی گرمایی و سرامیک‌های غیراکسیدی، به علت ناپایدار بودن در برابر گرما و پدیده اکسایش، غالباً از روش‌های شیمیایی و یا پلاسما استفاده می‌شود.

حکاکی گرمایی برای نمونه‌های سرامیکی بر پایه سیلیسیم، در اتمسفر خنثی مثل آرگون یا ازت و یا خلا انجام گرفت تا از اکسایش آنها جلوگیری شود. دمای فرایند مورد نظر معمولاً $^{\circ}\text{C}$ ۲۰۰ 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 می‌کند [۱۵]. دمای حکاکی معمولاً 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 بواسطه رشد دانه و سایر عوامل وجود دارند. در این کار که نمونه‌هایی از نیتريد سیلیسیم مورد عمل قرار گرفت، بهترین شرایط برای حکاکی گرمایی 1350°C درجه سانتی گراد به مدت ۳۰ دقیقه حاصل شد که تصویر میکروسکوپی آن در شکل ۴ الف آمده است. چنانکه دیده می‌شود در مقایسه با روش‌های دیگر حکاکی، به خصوص پلاسما تصویر واضحی حاصل نشده است که می‌تواند به دلیل اکسایش و یا تجزیه گرمایی نیتريد 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 خوردنده شیمیایی، مرزدانه‌ها را مورد حمله قرار می‌دهند. در فرایند شیمیایی معمولاً نمونه‌ها به طور یکنواخت ساییده نشده و تابع جهت‌های بلوری شدن 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 کلی 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 می‌گذارد. انتخاب زمان مناسب معمولاً تجربی بوده و باید با توجه به ترکیب شیمیایی فاز مرزدانه‌ای و دمای محلول یا مذاب انتخاب شود. بین عوامل حکاکی، NaOH مناسب‌تر شناخته شد زیرا نه مانند HNO₃ تخریب کننده و نه چون KNO₃ و یا KOH ضعیف است. برای عوامل ضعیف‌تر لازم بود دما را افزایش داده که در این صورت کنترل زمان را مشکل‌تر می‌کرد. به طور کلی عوامل اسیدی خوردگی یکنواختی ایجاد نمی‌کند و مناسب نیستند. برای نیتريد سيليسيم، حکاکی در NaOH با دمای ۳۵۰ °C 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 قبلاً مورد حکاکی شیمیایی قرار گرفته بود تحت تاثیر گرما قرار می‌گیرد. در این بررسی از فناوری پلازما نیز برای حکاکی سطح نمونه‌های نیتريد سيليسيم استفاده شد که نتایج بهتری نسبت به فناوریهای دیگر به دست آمد (شکل ۴ج)، زیرا از حساسیت و درجه 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 نیتريد سيليسيم و ایجاد ترکیبات فرار چون SiF₄ یا SiF₂ است که سطح را ترک می‌کنند. مراحل مختلف این ساز و کار را می‌توان به صورت زیر بیان کرد، [۱۶، ۱۷].



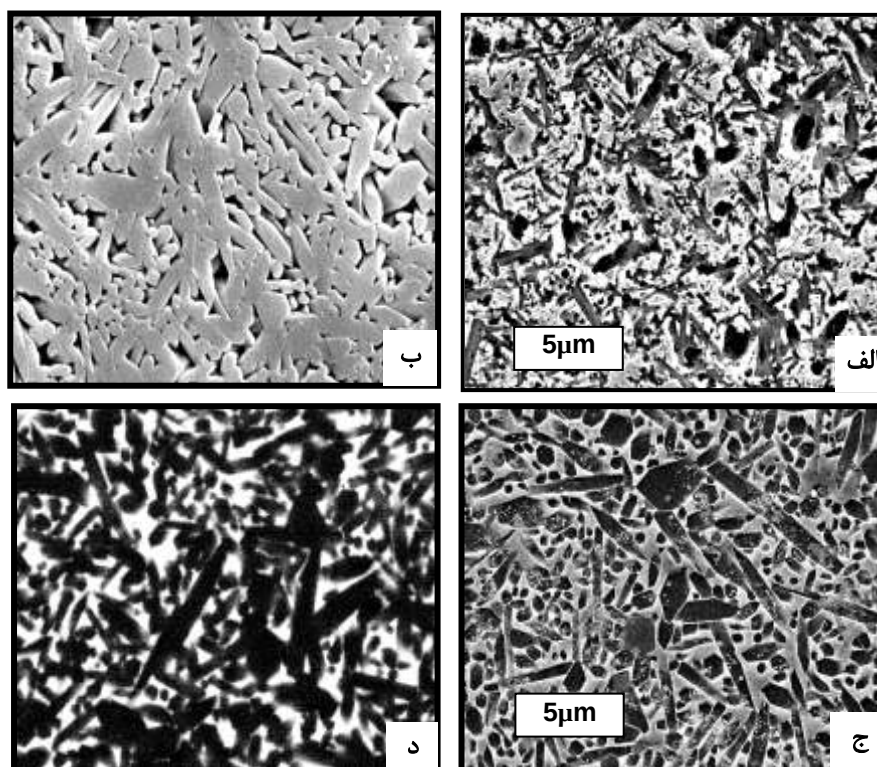
در این روش CF₄ همراه با درصدی معینی از گاز اکسیژن استفاده شده تا سرعت حمله را افزایش دهد. در حقیقت اکسیژن با اجزای کربنی CF₃ که از تجزیه CF₄ حاصل می‌شود واکنش داده و سبب اکسایش کربن جذب شده روی سطح شده، و بدین ترتیب از واکنش‌های زیر که واکنش دوباره اتم‌های F و C است جلوگیری می‌کند:



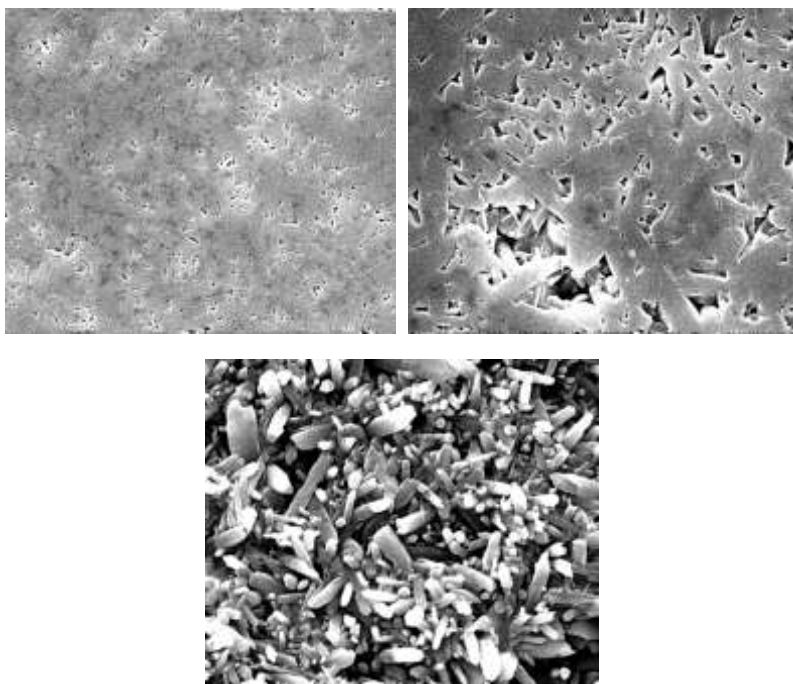
سرعت سایش پلازما به مقدار زیادی بستگی به غلظت یون‌های فلوئور در جریان گازی پلازما و انرژی یونها (شدت جریان و ولتاژ فرایند) دارد. با بررسیهای تجربی انجام گرفته معلوم

شد که مخلوط گازی CF_4 ۸۰٪ + O_2 ۱۶٪، زمان حکاکی ۳ دقیقه و ولتاژ قطبش ۲۰۰ ولت بهترین نتیجه را می‌دهد (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 آنالیز شیمیایی آنها مورد تفکیک قرار می‌گیرند، به طوریکه زمینه دانه‌ها تاریک و فاز شیشه سفید رنگ است (شکل ۵۴). 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 نیتريد سيليسم در فرايندهای مختلف حکاکی
 الف: گرمایی در $1350^{\circ}C$ و به مدت ۳۰ دقیقه.
 ب: حکاکی شیمیایی با NaOH در دمای $350^{\circ}C$ به مدت ۵ دقیقه.
 ج: پلاسما با CF_4 ۸۵٪ و O_2 ۱۵٪ به مدت ۳۰ دقیقه.
 د: بدون فرایند حکاکی و مشاهده به روش SE.



شکل ۵ تصاویر میکروسکوپ الکترونی SEM از یک نمونه نیتريد سيليسيم در شرايط مختلف سايش شيميايي با NaOH الف: 400°C و ۲ دقيقه ب: 400°C و ۳ دقيقه ج: 380°C و ۵ دقيقه.

پارامترهای ریزساختاری

آنالیز کمی تصاویر میکروسکوپی به دو روش دستی و نرم افزاری انجام شد که در حالت نرم افزاری کیفیت بالایی برای تصویر لازم بود تا از هر گونه خطا در محاسبات پرهیز شود که لازمه آن دقت در آماده سازی نمونه از نظر صیقل کاری، حکاکی، و غیره است. برای اندازه گیری پارامترهای یاد شده بر مبنای تصویر میکروسکوپی روشهای مختلفی استفاده می شود. در این کار روشهایی بر مبنای محاسبه سطح متوسط دانه ها و روش شمارش نقطه ای که نتایج نسبتاً دقیق تری را می دهند، مبنای کار قرار گرفته اند [۱۸].

در مطالعه ریزساختاری سرامیک های بر پایه سيليسيم که در اکثر موارد ساختار دو گانه از خود نشان می دهند، تعیین پارامترهای ریزساختاری به خصوص نسبت کشیدگی دانه ها به سادگی قابل انجام نبود و با خطا همراه بوده است، زیرا دانه سوزنی و کشیده در جهت های مختلف تبلور یافته اند و امتداد طولی تمامی دانه ها موازی با سطح برش نیستند. برای نشان دادن آن نمونه ای از نیتريد سيليسيم مورد حکاکی شيميايي قرار گرفت (نمک مذاب NaOH در دمای 450°C به مدت ۷ دقيقه) به طوریکه تمام فازهای مرزدانه ای و دانه های ریز، خورده شد و دانه های سوزنی که قوی ترند و کمتر مورد خوردگی قرار می گیرند باقی ماندند. با مشاهده میکروسکوپی آن (شکل ۶) می توان به خوبی دانه های سوزنی

منشوری شکل β را در حالت سه بعدی که در جهات مختلف پراکنده شده‌اند مشاهده کرد، و می‌تواند مصداقی بر فرضیه یاد شده باشد. به تجربه ثابت شد که در حدود ۱۰٪ از دانه‌های کشیده در جهت عمود بر جهت پرس قرار می‌گیرند.

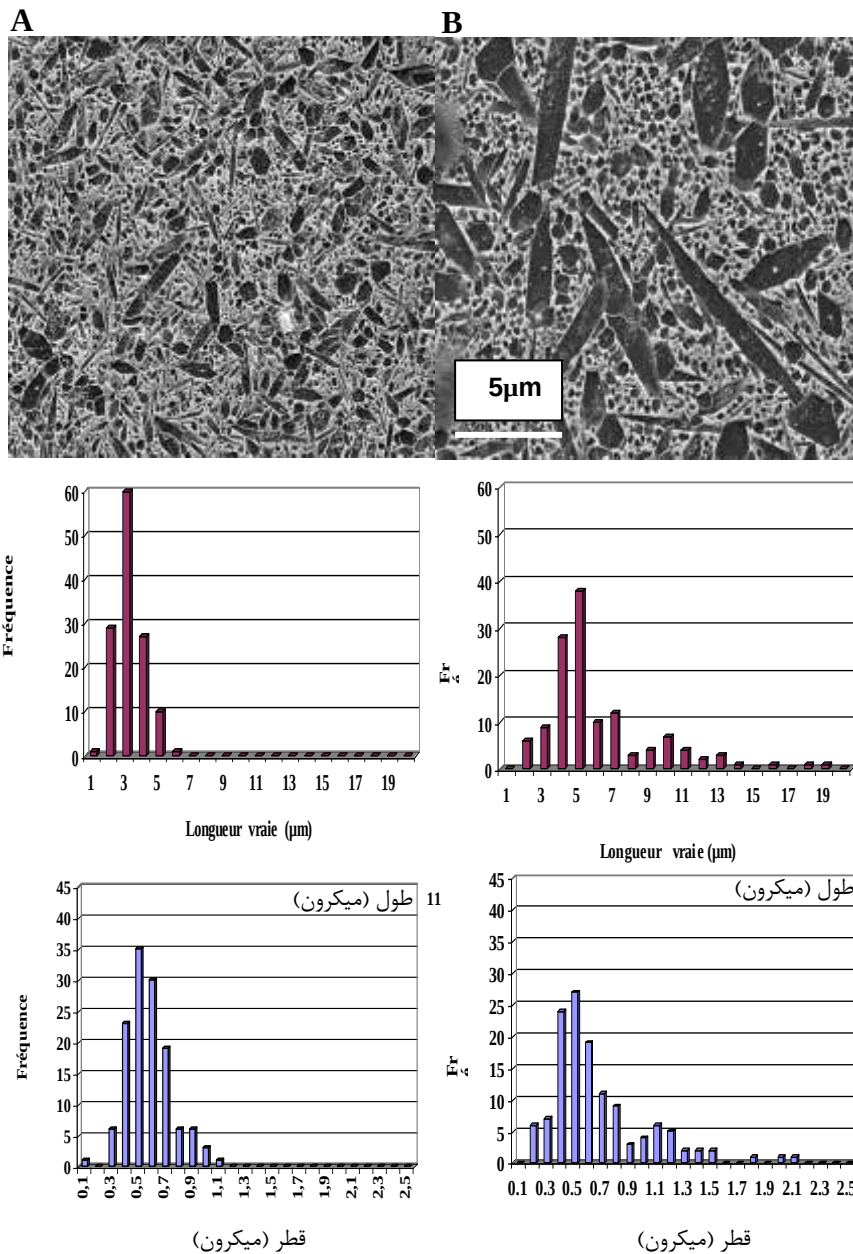
اگر فرض کنیم که همه دانه‌ها منشورهای استوانه‌ای باشند، اندازه‌گیری عرض مقاطع دانه‌ها می‌تواند به عنوان قطر واقعی محسوب شود. اما طول این دانه‌ها به عنوان طول ظاهری آنهاست (L_a) زیرا دانه‌ها در جهتهای مختلف رشد کرده‌اند و روی سطح فقط تصویر مقطع آنها مشاهده می‌شود. بنابراین مقادیر نسبت کشیدگی نیز ظاهری است. $a_a^i = L_a^i / d^i$ مطابق با روش وتینگ ۹۵٪ از بالاترین مقدار اندازه‌گیری شده برای $\bar{a}$ به عنوان نسبت کشیدگی متوسط در نظر گرفته می‌شود.

شکل ۷ نتایج اندازه‌گیری و محاسبات همراه با تصویر میکروسکوپی تعدادی از نمونه‌های شاخص جهت مقایسه آورده شده‌اند. در این شکل تصاویر میکروسکوپی نمونه‌هایی از نیتريد سيليسيم 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 مقایسه 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 ایتريم به عنوان ماده کمک تفجوشي، دگرگونی ریزساختار در جهت افزایش نسبت کشیدگی دانه‌های سوزنی دگرگون می‌شود (تصاویر A و C). اثر درصد فاز α و ریخت‌شناسی ذرات پودر روی ریزساختار را می‌توان با مقایسه تصاویر A و B بررسی کرد. به طوریکه برای نمونه 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.

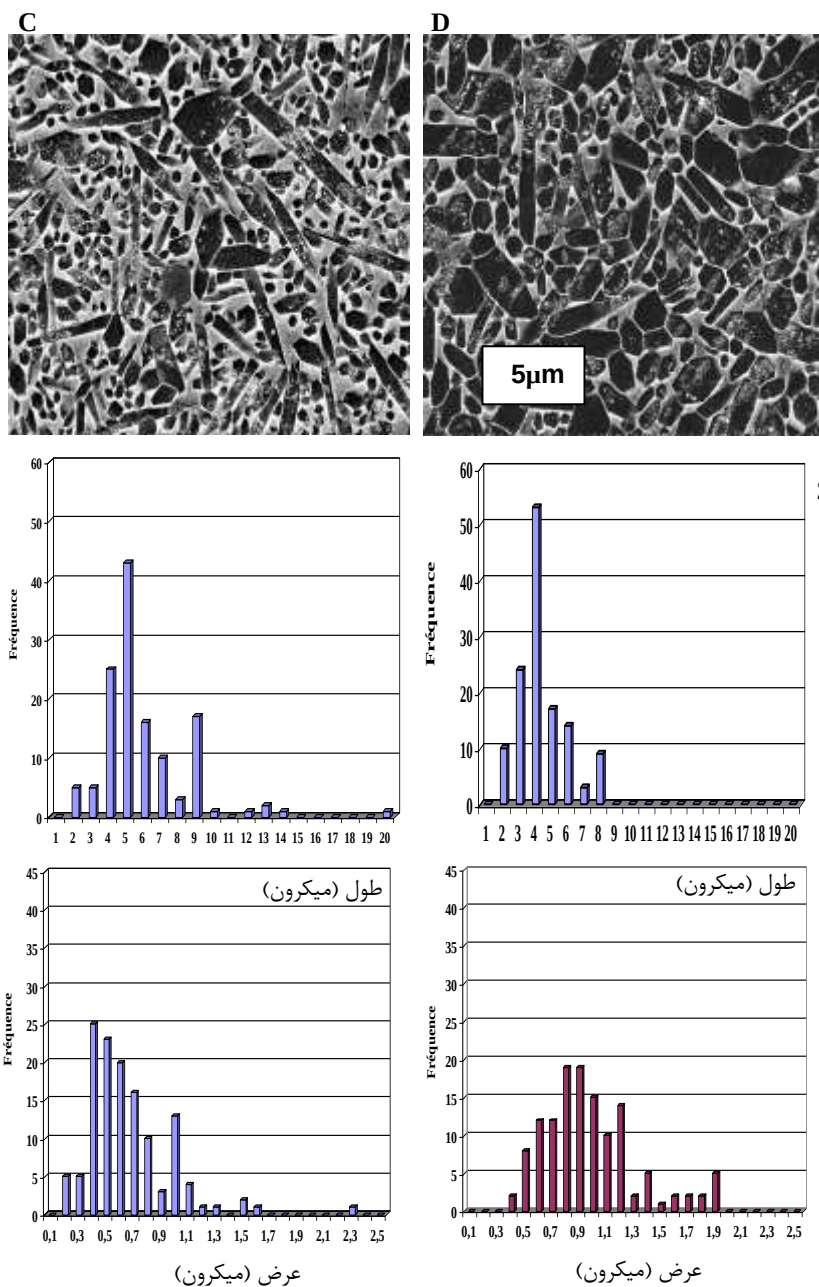


شکل ۶ تصویر میکروسکوپی SEM یک نمونه نیتريد سيليسيم حکاکی شده با NaOH در دمای 450°C به مدت ۷ دقیقه.



$$\bar{a} = 8, \bar{L} = 3,49, \bar{d} = 0,43$$

$$\bar{a} = 9, \bar{L} = 5,22, \bar{d} = 0,61$$



$$\bar{a} = 8,75, \bar{L} = 5,27, \bar{d} = 0,6$$

$$\bar{a} = 4,28, \bar{L} = 3,89, \bar{d} = 0,91$$

شکل ۷ تصاویر SEM از نمونه‌های تهیه شده در شرایط مختلف مطابق با جدول ۱ همراه با منحنیهای توزیع اندازه طول و عرض دانه‌ها.

ماهیت فاز مرزدانه‌ای

برای سرامیک‌های بر پایه سیلیسیم، ریز ساختار نهایی متشکل از دانه‌های کشیده β ($10-5 \mu\text{m}$) به عنوان فاز غالب که با فاز بین دانه‌ای امورف (سیلیکات یا اکسی نیتروژ) به هم پیوند خورده‌اند (شکل ۸) و در صورتی که تبدیل فازی $\alpha \rightarrow \beta$ کامل نشده باشد، فاز باقی مانده α به صورت دانه‌های غالباً هم محور و ریزتر نسبت به β ($2-0.1 \mu\text{m}$) در ریزساختار حضور خواهد داشت.

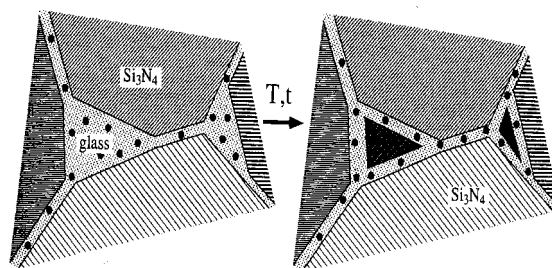
نسبت کشیدگی دانه‌های β معمولاً بین ۵-۱۵ میکرومتر متغیر بوده و بستگی به شرایط پخت و خلوص، ریخت‌شناسی، محتوی فازی از نظر α و β ، و اندازه ذرات پودر اولیه دارد. هر قدر این نسبت بزرگتر باشد خواص مکانیکی سرد و گرم افزایش می‌یابد.

در این بررسی با استفاده از مد پراش میکروسکوپ الکترونی تراگسیلی و مشاهدات میکروسکوپی روش نسبتاً جدیدی را برای شناسایی ماهیت فاز مرزدانه‌ای طرح کردیم. شکل ۹ فیلم پراش انجام گرفته در نمونه نیتريد سیلیسیم شامل $14\% \text{Y}_2\text{O}_3$ و $4\% \text{Al}_2\text{O}_3$ و تفجوش شده در دمای 2100°C به مدت ۶۰ دقیقه در اتمسفر ازلت 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 نماینده گروهی از صفحات در شبکه بلوری نمونه هستند. با استفاده از رابطه براگ ($2d_{hkl}$) $\sin\theta = \lambda$ می‌توان شاخص صفحه‌ای هر یک را تعیین کرد. با توجه به کوچک بودن طول موج پرتو X مورد استفاده در مقایسه با d_{hkl} ، می‌توان زاویه براگ را کوچک فرض کرد و تقریب زیر را در نظر گرفت

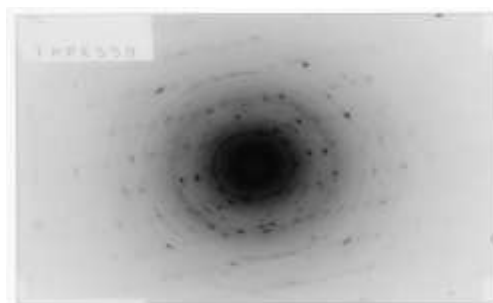
$$2\theta \approx D/L \Rightarrow Dd = L\lambda: \quad 2d_{hkl} \theta \approx \lambda:$$

که در آن D فاصله بین نقطه مرکزی و نقطه مورد اندازه‌گیری روی فیلم، L فاصله بلور و فیلم که قطر دوربین نامیده می‌شود. در این بررسی $L\lambda$ معادل 20.9 بوده است و بدین ترتیب با اندازه‌گیری D بر روی فیلم، d_{hkl} مربوط به هر گروه از نقاط که بر یک مسیر دایره‌ای قرار گرفته‌اند و نماینده 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 هندسه بلور، پارامترهای بلوری محاسبه شدند که برای نمونه مورد مطالعه، مقادیر $a = 10.95 \text{ \AA}$ و $b = 10.25 \text{ \AA}$ و $c = 7.5 \text{ \AA}$ به دست آمدند که در این صورت شناسایی ترکیب بلوری مورد جستجو آسانتر می‌شود. برای نقش پراش مورد مطالعه، ترکیبات Al_2O_3 ، Y_2O_3 و Si_3N_4 ، SiO_2 ، $4\text{Y}_2\text{O}_3$ 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.



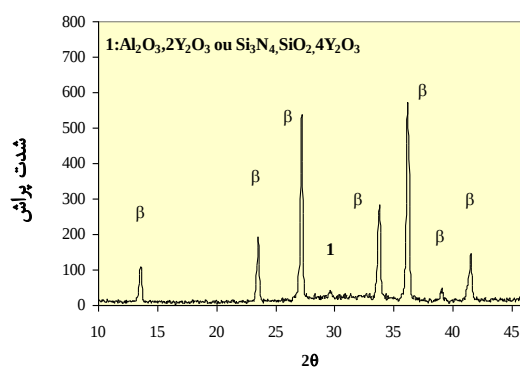
شکل ۸ ریز ساختار شماتیکی نیتريد سيليسيم كه در آن فاز بين دانه‌ای به خوبی مشخص شده است.



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

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

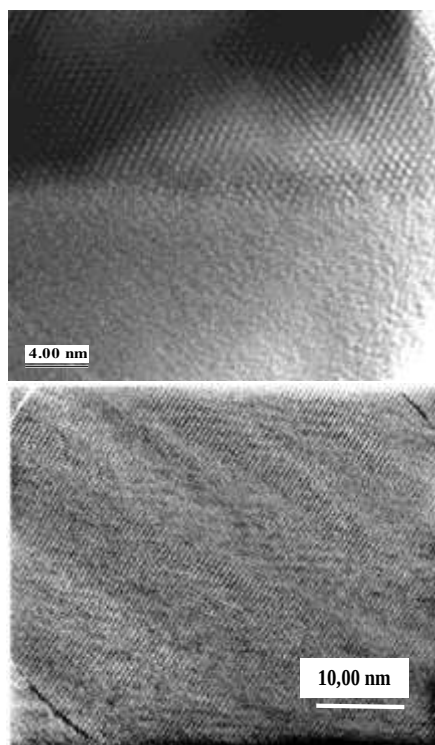
D (mm)	d_{hkl} (°Å)	$h_i k_i l_i$
۰٫۵	۴٫۱۸	۰۲۱
۰٫۸۳	۳٫۴۸	۰۰۲
۰٫۶۶	۲٫۷۸	$\begin{smallmatrix} 1 & 1 & 1 \end{smallmatrix}$
۰٫۵۵	۲٫۳۲	۴۱ $\bar{1}$
۰٫۴۴	۱٫۷۴	۲۲۳
۰٫۳۴	۱٫۴۴	۴۶۰



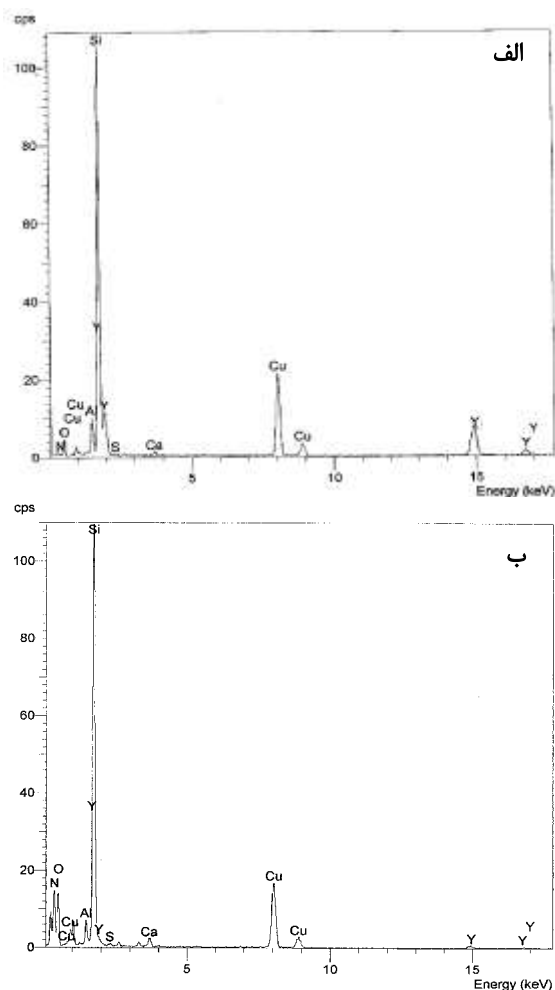
شکل ۱۰ طیف قله‌های پراشیده پرتو X از نمونه C.

برای مطالعه 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 می‌توان هم زیستی یک فاز آمورف و بلوری را مشاهده کرد. با مقایسه نمودارهای آنالیز، دیده می‌شود که گستره بلوری غنی از ایتیریم بوده و قله مشخصی از آن وجود دارد. در حالیکه در گستره آمورف قله مربوط به ایتیریم حذف شده یا خیلی ضعیف است که این نمایانگر بلوری شدن فاز مرزدانه‌ای به صورت ترکیباتی از ایتیریم است و در حقیقت Y_2O_3 در Si_3N_4 به عنوان ماده کمک تفجوش نقش مهمی در بلوری شدن فاز شیشه‌ای در مرزدانه دارد [۲۰-۲۳]. در مقابل گستره فاز آمورف که قله‌های نسبتاً مهمی از کلسیم، ازت، سیلیسیم، و اکسیژن را می‌دهد، می‌توان چنین توجیه کرد که با تشکیل فازهای بلوری ناخالصیها به سمت منطقه آمورف رانده شده‌اند [۱۹].

از نکات برجسته دیگر اینکه در نقاط سه گانه قله‌های برجسته‌تری از ایتیریم در گستره فازهای بلورین و به دنبال آن درصد بالاتری از ناخالصیها در گستره فاز آمورف مشاهده می‌شود که به مفهوم درصد بالاتر بلوری شدن در این گستره‌هاست (شکل ۸).

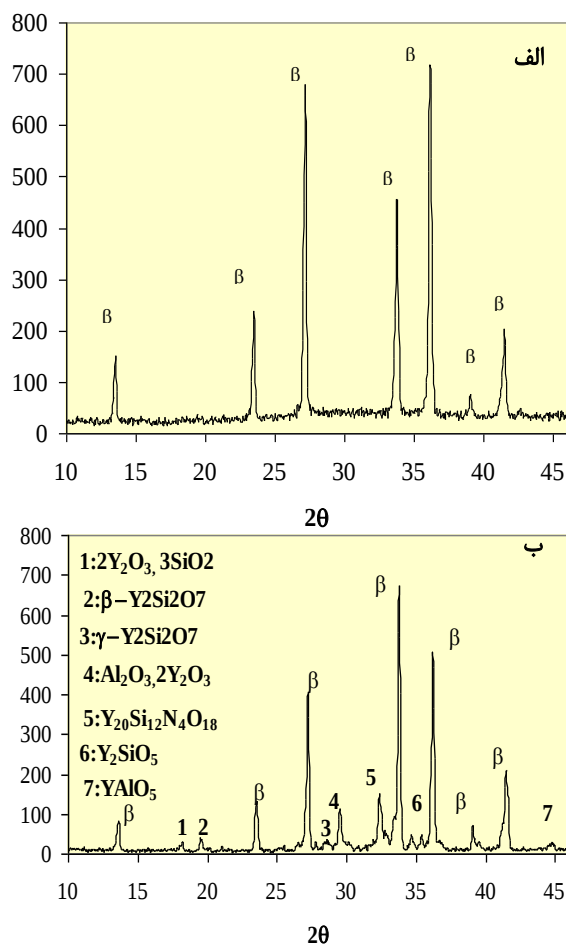


شکل ۱۱ تصاویر TEM مربوط به دو نقطه از فاز بین‌دانه‌ای نمونه C.



شکل ۱۲ آنالیز شیمیایی EDS مربوط به مناطق الف: بلوری شدن ب: امورف نشان داده شده در شکل ۱۱.

در این کار پژوهشی برای بررسی نقش چرخه‌های گرمادهی روی بلوری شدن جزئی فاز مرزدانه‌ای، نمونه‌ای از نیتريد سیلیسیم شامل ۸٪ Y_2O_3 و ۱٫۵٪ Al_2O_3 انتخاب شد و گرمادهی در $1350^{\circ}C$ به مدت ۳۰ دقیقه در اتمسفر ازلت 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 بلوری شدن فاز بین دانه‌ای ضمن پخت باشد از خود نشان نمی‌دهد و فاز آمورف به صورت زمینه پیوسته در 2θ بین ۲۲ تا 37° درجه ظاهر می‌شود، ولی پس از گرمادهی، قله‌های مختلفی از فازهای بلوری مطابق با انواع ترکیبهای سیلیکات یا آلومینات ایتريم ظاهر شده‌اند و زمینه طیف به طور قابل توجهی کاهش یافته است.



شکل ۱۳ طیف قله‌های پراشیده پرتو X از نمونه A (الف) پیش، (ب) پس از گرمادهی.

برداشت

- با بررسی انواع شرایط صیقل‌کاری بهترین نتیجه زمانی به دست می‌آید که فرایند با خمیر الماسه ۱۵ میکرون شروع شده و تا مرحله 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 درجه تفکیک بالاتری را می‌دهد که برای آنالیز تصویر و اندازه‌گیری پارامترهای میکروسکوپی مناسب است.

- مطالعات و بررسی انجام شده روی فازهای بین دانه‌ای در نیتريد سيليسيم، نشان می‌دهد که قابلیت بلوری شدن در حضور درصد بالاتر Y_2O_3 تا ۱۴٪ و با انجام پسا تفجوشي در دمای بالاتر از $1400^{\circ}C$ افزایش می‌یابد.
- با توجه به آنالیزهای انجام شده، بالاترین حد بلوری شدن فاز مرزدانه‌ای در نقاط سه گانه رخ داده و از نوع سیلیکات‌ها و الومینات‌های ایتريم است که به طور قابل توجهی خواص ترمومکانیکی سرامیک را افزایش می‌دهد که می‌تواند به دلیل ناپایدار بودن این مناطق (مساحت سطحی بالاتر) و تحرک پذیری 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 راحت‌تر از مشاهدات روی نمونه نازک است که مراحل پر زحمت و وقت‌گیری را به همراه دارد.

تشکر و قدردانی

بر خود لازم می‌دانم مراتب قدردانی و تشکر خود را از مسئولین محترم آزمایشگاه GEMPPM (گروه مهندسی متالورژی 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, microstructural 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 self-reinforced 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.

- [8] Wotting G., Ziegler G., "Microstructurale development of sintered, hot-pressed 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 SiO₂ in SF₆ 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.

- [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 دماهای بالا و نقش ارتباطی آن مقاومت به شوک و خستگی گرمایی"، نشریه مهندسی دانشگاه صنعتی اصفهان (استقلال) سال ۳۲ شماره ۱ شهریور ۱۳۸۲ ص ۱۸۹-۲۰۲.