

The Effect of Gas Pressure on the Nitridation of Silicon Bodies

Mehdi Okhovat Ghahfarokhi ¹, Hudsa Majidian ^{2*}, Mohammad Zakeri ²

¹ M.S., Department of Ceramic, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

² Associate Professor, Department of Ceramic, Materials and Energy Research Center, Karaj, Iran

*Corresponding Author's Email: h-majidian@merc.ac.ir

Paper History:

Received: 2023-04-29
Revised in revised form: 2023-06-10
Scientific Accepted: 2023-08-15

Keywords:

Silicon Nitride
Nitridation
Gas Pressure
Phase Analysis

Abstract: The important features of silicon nitride (Si_3N_4) such as proper strength, low dielectric constant, low loss tangent and high wear and thermal shock resistance have made this ceramic as one of the few suitable ceramics for use in antenna protection. Due to the difficulties in the sintering of Si_3N_4 samples, in this research, the fabrication of this body was investigated by nitridating a pressed silicon powder without using any additive; because the effect of additives on the loss of properties has been proven. In this regard, silicon powder along with 0, 0.5, 0.7, and 1 wt.% of iron oxide were pressed, and nitridated at the temperature of 1420 degree celsius for 2 hours under the different nitrogen gas pressures of 200, 400, and 600 millibars. The density, porosity, phase composition, and microstructure of the samples were evaluated. Results showed that the minimum pressure for nitridation is 600 millibars and the optimal percentage of iron oxide is 0.5 wt.%.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.395051.1274>

URL: https://www.jamt.ir/article_177308.html

1. INTRODUCTION

The unique features of advanced ceramics respect to metal superalloys have caused these materials to replace metal materials in some military industries that require high temperature and thermal shock resistant [Boberski, et al. 1989]. Due to its high strength and hardness, resistance to wear, oxidation, creep, and thermal shock, silicon nitride has engineering applications in cutting tools, combustion engine components, corrosive pump gaskets, bearing parts, and rocket noses. The sintering of silicon nitride bodies has some problems and because of the high hardness of these ceramics, the machining of these parts produced by the usual sintering method will be a cost-consuming process [Hampshire, 2007]. Therefore, one of the best methods of fabricating these parts is the reaction bonding method, which produces parts that are close to the final shape and require minimal machining.

In this research, the effect of iron oxide additive and nitrogen gas pressure on the fabrication of silicon nitride through nitridation process of a pressed silicon powder, on the phase composition, and on the strength were investigated. The aim of this research was to make an optimal sample of silicon nitride ceramic in a suitable and industrialized way, without using additives whose negative effects have been proven on the dielectric loss properties.

2. MATERIALS AND METHODS

Silicon powder (>99% purity, 4.5 μm , Sichuan, China), nitrogen gas (>99.9999% purity, Farafan Gas, Iran), iron oxide (Merck, 1-03924-0250), and poly vinyl alcohol (PVA) were used. Silicon powder with 0, 0.5, 0.7, and 1 wt.% of iron oxide were mixed (JR810 mixer, 60 rpm). 0.25 wt.% PVA binder was added to the mixture. The resulting mixture was passed through a sieve (Mesh No. of 425) and granulated. The granulated powder was stored in a nylon bag for 24 h; Then silicon tablets (30 mm diameter) were by pressing under the pressure of 50 MPa. The prepared samples were set aside for 6 h, and then dried at a temperature of 110°C for 6 h. Nitriding was done in an industrial furnace under the gas pressures of 200, 400, and 600 millibars. The samples were cut into 4 equal pieces for the further experiments.

3. RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the X-ray diffraction (XRD) of the surface of samples which nitridated at the nitrogen pressure of 600 millibar. The samples contain silicon carbide, alpha- and beta-silicon nitride. The maximum intensity of the beta phase peak was observed in the sample that was prepared with 0.7 wt.% of iron oxide. With increasing the gas pressure, silicon remains in liquid or solid state for a longer period of time and the



growth of beta phase is higher than samples with the same percentage of iron oxide. This shows the great effect and importance of gas pressure in the tendency of silicon to form alpha or beta phase.

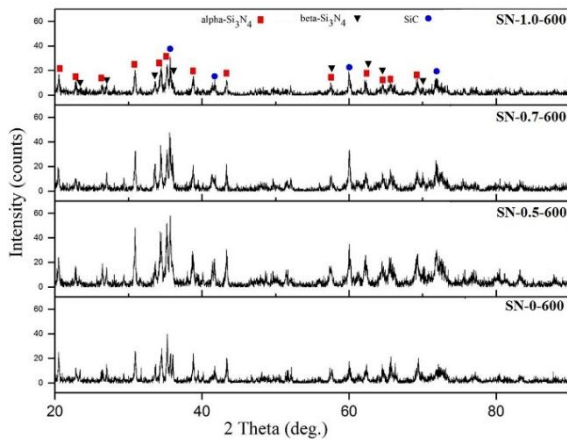


Figure 1. XRD of the nitridated samples at 600 mbar gas pressure

4. CONCLUSION

In this research, it was observed that for the nitridating of silicon bodies, the minimum suitable

pressure is 600 millibars and the low pressure of nitrogen gas causes a decrease in density and strength. The presence of carbon monoxide in the furnace atmosphere will cause the formation of a SiC surface layer. Iron oxide improves the nitridation process. The optimal amount of iron oxide in this research was determined as 0.5 wt%. The results showed that the simultaneous increase of iron oxide and nitrogen gas pressure increases the growth of beta phase more than alpha phase.

5. ACKNOWLEDGEMENT

We would like to express our gratitude to the Materials and Energy Research Center, which has helped us in conducting this research with financial support under Grant No. 371397060.

6. REFERENCES

1. Boberski, C., Hamminger, R., Peuckert, P., Aldinger, F., Dillinger, R., Heinrich, J., Huber, J., "High-Performance Silicon Nitride Materials", *Advanced Materials*, Vol. 1, No. 11, (1989), 378–387. <https://doi.org/10.1002/adma.19890011104>
2. Hampshire, S., "Silicon Nitride Ceramics - Review of Structure, Processing and Properties", *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, Vol. 24, No. 1, (2007), 43–50.



مقاله کامل پژوهشی

تأثیر فشار گاز بر نیتریده شدن بدنه‌های سیلیسیم

مهدی اخوت قهفرخی^۱، هودسا مجیدیان^{۲*}، محمد ذاکری^۲^۱ کارشناسی ارشد، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران^۲ دانشیار، پژوهشکده سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ایران

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۲/۰۲/۰۹

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۴۰۲/۰۳/۲۰

پذیرش قطعی: ۱۴۰۲/۰۵/۲۴

کلیدواژه‌ها:

نیتریدسیلیسیم،

نیتریده شدن،

فشار گاز،

آنالیز فازی

چکیده: وجود ویژگی‌های مهمی نظیر استحکام مناسب، ثابت دی‌الکتریک پایین، تانژانت تلفات کم و مقاومت در برابر سایش و شوک حرارتی در نیتریدسیلیسیم (Si_3N_4) باعث شده تا این سرامیک، یکی از معدود سرامیک‌های مناسب برای کاربرد در محافظ آنتن‌ها باشد. با توجه به دشواری سینتر کردن پودر Si_3N_4 ، در این پژوهش ساخت این ماده به روش نیتریده کردن پودر سیلیسیم فشرده شده به روش پرس و بدون استفاده از افزودنی‌ها بررسی شد؛ زیرا تأثیر افزودنی‌ها بر افت خواص اثبات شده است. در این راستا، پودر سیلیسیم به همراه ۰، ۰/۵، ۰/۷ و ۱ درصد وزنی اکسید آهن به روش پرس، شکل‌دهی و در فشار گاز نیتروژن ۲۰۰، ۴۰۰، ۶۰۰ میلی‌بار تحت دمای ۱۴۲۰ درجه سلسیوس به مدت ۲ ساعت نیتریده شد. چگالی، تخلخل، ترکیب فاز و ریزساختار نمونه‌ها بررسی شد. نتایج آنالیزها نشان داد که حداقل فشار بهینه برای نیتریده کردن ۶۰۰ میلی‌بار و بهینه درصد اکسید آهن، ۰/۵ درصد وزنی می‌باشد.

<https://doi.org/10.30501/jamt.2023.395051.1274>URL: https://www.jamt.ir/article_177308.html

۱- مقدمه

دمای کاری در بسیاری از بخش‌های اصلی صنعت از قبیل ساخت و فراوری مواد، تولید انرژی و هوافضا، بالا است. ویژگی‌های منحصر به فرد سرامیک‌های پیشرفته نسبت به سوپراآلیاژهای فلزی باعث شده است تا این مواد در برخی صنایع نظامی دما بالا و نیازمند به مقاومت به شوک حرارتی جایگزین مواد فلزی شوند. در اوایل قرن بیستم بود که نیتریدسیلیسیم (Si_3N_4) توسط بشر سنتز شد، اما به دلیل باور عمومی مبنی بر این که نیتریدها گروهی از ترکیبات شیمیایی با مقاومت ضعیف در برابر هیدرولیز هستند، این گونه بدنه‌ها کاربرد ویژه‌ای پیدا نکردند. در اوایل دهه ۱۹۵۰، Si_3N_4 به دلیل پتانسیل عالی از لحاظ خواص دما بالا مورد استقبال قرار گرفت (Nikonam-Mofrad, Pugh, Drew, 2020). اما به واقع از دهه ۱۹۷۰ بود که ساخت قطعات از این بدنه‌ها تجاری شد. با این

حال تحقیقات در مورد بدنه‌های نیتریدسیلیسیم و صنعتی نمودن تولید آنها هنوز هم ادامه دارد، به طوری که مطالعات تحقیقاتی بسیاری بر روی این بدنه‌ها انجام شده است (Shahmohamadi, Mirhabibi, Golestanifard, 2019; Lan, et al., 2019; Kaloyeros, Pan, Goff, Arkles, 2020). نیتریدسیلیسیم به موجب استحکام و سختی بالا، مقاومت به سایش، مقاومت به اکسیدشدن، مقاومت به خزش و مقاومت در برابر شوک حرارتی دارای کاربردهای مهندسی در ابزار برشی، اجزای موتورهای احتراقی، و اشرف پمپ مواد خورنده، قطعات یاتاقان و دماغه‌ی موشک‌ها می‌باشد (Yu, Chiu, Do, Chang, 2020; Boberski, et al. 1989).

سینتر بدنه‌های نیتریدسیلیسیم مشکلاتی را دارد که با توجه به جوانب اقتصادی، این مشکلات را باید برطرف کرد. به دلیل ماهیت اتصال کووالانسی بین اتم‌های نیتریدسیلیسیم، "نفوذ در خود" این اتم‌ها بسیار اندک و در نتیجه سینتر کردن

*عهده‌دار مکاتبات: هودسا مجیدیان

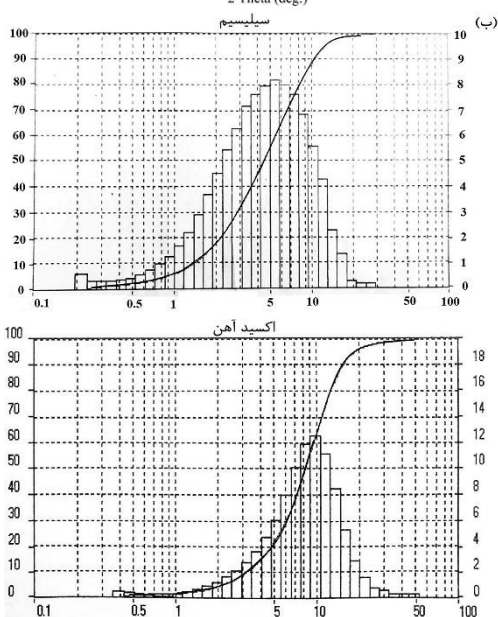
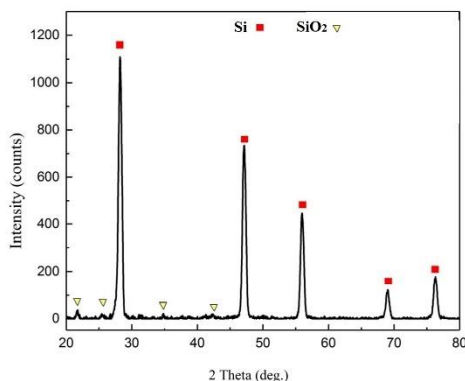
نشانی: ایران، البرز، کرج، مشکین دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی

پیام نگار: h-majidian@merc.ac.ir

۲- روش تحقیق

۲-۱- مواد اولیه

در این پژوهش از سیلیسیم (با خلوص بیش از ۹۹٪، شرکت Sichuan چین)، گاز نیتروژن (با خلوص بیش از ۹۹/۹۹۹۹ درصد، فرافن گاز ایران)، افزودنی اکسید آهن (مرک، ۰۲۵۰-۰۳۹۲۴-۱) و پلی‌وینیل‌الکل (PVA) استفاده شد. متوسط اندازه ذرات پودر سیلیسیم و اکسید آهن (به شماره کارت ۱۱۷۰-۲۱۰-۹۶)، به ترتیب ۴/۵ و ۸/۴ میکرومتر و با توزیع تک قله‌ای و نسبتاً متقارن و دارای شکل نامنظم بود. شکل ۱ الگوی پراش پرتو ایکس (XRD) پودر سیلیسیم (به شماره کارت ۳۱۰۹-۹۰۱-۹۶) و توزیع اندازه ذرات (PSA) مواد اولیه را نشان می‌دهد. وجود مقدار کمی اکسیدسیلیسیم (SiO_2) به همراه Si تایید می‌شود. لایه اکسیدی می‌تواند سطحی و به دلیل تمایل ذاتی سیلیسیم به اکسید شدن تشکیل شده باشد.



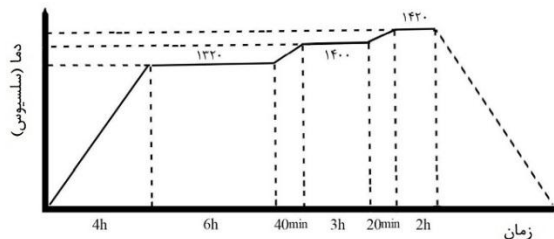
شکل ۱. الف) الگوی XRD سیلیسیم و (ب) PSA مواد اولیه

آنها مشکل است؛ به دلیل سختی بالای این سرامیک‌ها، ماشین کاری قطعات تولید شده به روش سینتر معمول نیز فرایندی هزینه‌بر خواهد بود. لذا یکی از بهترین روش‌های ساخت این قطعات، روش اتصال واکنشی است که قطعاتی با هزینه نسبتاً مناسب، نزدیک به شکل نهایی و حداقل نیازمندی به ماشین-کاری را تولید می‌کند (Du, Lee, Blugan, Ferguson, 2022; Zheng, Wu, Sergeev, Wang, 2022). در این فرایند، پودر فشرده شده سیلیسیم، در اتمسفر نیتروژن عملیات حرارتی شده و به نیتريدسیلیسیم تبدیل می‌شود (Greil, 1989). استفاده از افزودنی‌ها در چگالش نیتريدسیلیسیم مرسوم است (Lan et al., 2019)، اما فازهای تشکیل شده از این مواد بر خواص نهایی بدنه مانند مقاومت به خزش، استحکام در دمای بالا و خواص دی‌الکتریک آن، تاثیر منفی دارند (Saxena, 1992). نیتريد کردن بدنه‌های سیلیسیم در کوره عموماً به صورت دو مرحله‌ای صورت می‌گیرد که با توجه به اتمسفر کوره و مواد افزودنی، ترکیب فازهای نهایی و چگالی آن می‌تواند متفاوت باشد. به منظور شکل‌دهی قطعات پیش از انجام فرایند اتصال واکنشی، روش پرس به دلیل سهولت استفاده، مقرون به صرفه بودن، قابلیت تولید خودکار و ساخت قطعات با خصوصیات یکسان و با سرعت تولید بالاتر، روشی مناسب برای این مرحله محسوب می‌شود.

در این پژوهش به بررسی تاثیر افزودنی اکسید آهن و فشار گاز نیتروژن بر امکان ساخت نیتريدسیلیسیم در ایران به روش پرس و سپس فرایند نیتريد کردن پرداخته شد. نوآوری و هدف از این پژوهش ساخت نمونه‌ی بهینه از جنس نیتريدسیلیسیم به روشی مناسب و قابل صنعتی شدن بود که در تهیه‌ی آن از افزودنی‌هایی که اثر منفی آنها بر خواص قطعه نهایی اثبات شده است، استفاده نشود. شکل‌دهی قطعات نیتريدسیلیسیم از پودر سیلیسیم اولیه با توجه به هدف تبیین شده در این پژوهش، و بررسی فازهای تشکیل شده و استحکام جزء معدود مطالعاتی است که در کشور بررسی شده است. بنابراین تلاش شد تا با استفاده از کوره‌های صنعتی موجود، ساخت این قطعات و تولید آنها داخلی شود.

۲-۲- آماده‌سازی

سلسیوس بود. توان ایجاد خلأ درون محفظه‌ی آن، تا فشار 10^{-2} میلی‌بار بود. شکل ۲ برنامه حرارت‌دهی قطعه خام سیلیسیمی را تحت گاز نیتروژن نشان می‌دهد. برای نیتریده کردن موفق بدنه‌های سیلیسیمی، حداقل دو گام در رژیم حرارتی آنها موثر است. گام اول در دمای حدود ۱۳۱۵ درجه سلسیوس است. نگهداری بدنه در این دما موجب تولید اسکلتی از جنس نیتريدسیلیسیم آلفا می‌شود که وجود این اسکلت به منظور جلوگیری از تغییر شکل قطعه و ممانعت از خروج سیلیسیم مذاب در دمای بالاتر، ضروری می‌باشد. گام دوم، نگهداری در دمای ۱۴۰۰ الی ۱۴۵۰ درجه سلسیوس است. در این دما، فاز مایع سیلیسیم به‌وجود آمده موجب تشکیل نیتريدسیلیسیم بتا در بدنه خواهد شد (TORTI, 1989).



شکل ۲. برنامه حرارت‌دهی قطعه Si تحت گاز نیتروژن

۲-۴- ارزیابی خواص

برای اندازه‌گیری چگالی نمونه‌های نیتریده شده از روش ارشمیدس (ASTM B962-13) استفاده شد. بررسی فازهای تشکیل شده (در سطح و مرکز نمونه‌ها به منظور بررسی عمق نفوذ نیتروژن، تقریباً در مرکز و وسط نمونه، دورترین نقطه جهت نفوذ نیتروژن)، با دستگاه XRD (PHILIPS, PE3710)، هلند) انجام شد. بررسی ریزساختاری با میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM, TESCAN mira3، چک) انجام شد. استحکام خمشی سه‌نقطه‌ای (ASTM-C-1161) با استفاده از دستگاه SANTAM (STM-20) با سرعت ۰/۵ میلی-متر بر دقیقه انجام شد.

۳- نتایج و بحث

۳-۱- چگالی و تخلخل

پارامترهای دما، زمان، خلوص و فشار گاز و حتی ضخامت بدنه خام در فرایند نیتریده کردن بسیار با اهمیت است

در ابتدا پودر سیلیسیم با ۰، ۰/۵، ۰/۷، و ۱ درصد وزنی اکسید آهن توسط دستگاه مخلوط‌کن JR810 با سرعت چرخش ۶۰ دور بر دقیقه با یکدیگر مخلوط شدند. اکسید آهن مناسب-ترین افزودنی برای این کار خواهد بود که تاثیر ناچیزی بر خواص نهایی دارد (Riley, 2000). سپس به مخلوط ۰/۵٪ وزنی محلول چسب PVA (۰/۵٪ وزنی در آب) افزوده شد. ترکیب حاصل از الک آزمایشگاهی مش ۴۲۵ گذرانده و گرانول شد. پودر گرانول شده به مدت ۲۴ ساعت در کیسه نایلونی نگهداری شد؛ سپس قرص‌های سیلیسیم با قطر ۳۰mm و ارتفاع ۵mm به وسیله قالب فولادی تحت فشار پرس ۵۰ مگاپاسکال تهیه شد. نمونه‌های تهیه شده به مدت ۶ ساعت در هوای آزاد نگهداری و سپس به مدت ۶ ساعت در خشک‌کن در دمای ۱۱۰ درجه سلسیوس خشک شدند. جدول ۱ شناسه نمونه‌های تهیه شده را نشان می‌دهد.

جدول ۱. شناسه نمونه‌های تهیه شده

| شماره | شناسه نمونه | درصد وزنی اکسید آهن | فشار نیتروژن (میلی بار) |
|-------|-------------|---------------------|-------------------------|
| ۱ | SN-0-200 | ۰ | ۲۰۰ |
| ۲ | SN-0.5-200 | ۰/۵ | ۲۰۰ |
| ۳ | SN-0.7-200 | ۰/۷ | ۲۰۰ |
| ۴ | SN-1.0-200 | ۱/۰ | ۲۰۰ |
| ۵ | SN-0-400 | ۰ | ۴۰۰ |
| ۶ | SN-0.5-400 | ۰/۵ | ۴۰۰ |
| ۷ | SN-0.7-400 | ۰/۷ | ۴۰۰ |
| ۸ | SN-1.0-400 | ۱/۰ | ۴۰۰ |
| ۹ | SN-0-600 | ۰ | ۶۰۰ |
| ۱۰ | SN-0.5-600 | ۰/۵ | ۶۰۰ |
| ۱۱ | SN-0.7-600 | ۰/۷ | ۶۰۰ |
| ۱۲ | SN-1.0-600 | ۱/۰ | ۶۰۰ |

۲-۳- نیتریده کردن

نیتریده کردن در کوره‌ی صنعتی مدل FH-FCT ۱۲۵۰ وات ساخت کشور آلمان با امکان کنترل اتمسفر تحت فشار گاز نیتروژن ۲۰۰، ۴۰۰ و ۶۰۰ میلی‌بار انجام شد. جنس جداره داخلی کوره، گرافیتی و بیشینه دمای کاری آن ۲۵۰۰ درجه

نتیجه، پایین بودن فشار گاز نیتروژن و زیاد بودن مقدار اکسید آهن موجب شده تا نمونه‌های ۴ و ۸ کاهش وزن بیشتری داشته باشد.

دیده می‌شود که نیتride شدن در فشار گاز کمتر از ۶۰۰ میلی‌بار همواره با کاهش وزن نمونه‌ها همراه بوده و درصد این کاهش وزن، به میزان اکسید آهن افزوده شده بستگی دارد. کاهش وزن به این معنی است که مقدار خروج سیلیسیم به صورت بخار Si و گاز SiO از نمونه، بیشتر از مقدار Si نیتride شده در کوره است. با افزایش فشار گاز به مقدار ۶۰۰ میلی‌بار، افزایش وزن در نمونه‌ها دیده می‌شود. بیشترین افزایش وزن در نمونه‌ی نیتride شده تحت فشار ۶۰۰ میلی‌بار با ۰/۵ درصد اکسید آهن است. در پژوهش‌ها نیز (Evans, Moulson, 1983) گزارش شده است که بیش از ۱/۶ درصد وزنی اکسید آهن تأثیر مثبتی بر نیتride شدن ندارد. گرچه به طور قطع نمی‌توان اظهار کرد که این میزان افزایش وزن کاملاً به تشکیل نیتride سیلیسیم مرتبط است، اما می‌توان این ادعا را داشت که نیتride شدن در فشار گاز بالاتر مساعدتر می‌شود.

به طور معمول، چگالی بدنه‌های نیتride سیلیسیم ساخته شده به این روش، حدود $2-2/6 \text{ g/cm}^3$ و تخلخل آنها زیاد (حدود ۲۵ تا ۳۵ درصد) است (Du, et al. 2022). جدول ۲ نشان می‌دهد که چگالی نمونه‌ها به طور کلی کمتر از حد معمول است و این دلیلی بر ناقص بودن نیتride شدن و وجود سیلیسیم واکنش نکرده در نمونه‌ها است. درصد تخلخل‌های باز نیز در نمونه‌ها زیاد است که نشان دهنده‌ی تبخیر زیاد سیلیسیم (به خصوص در نمونه‌های تحت فشار گاز نیتروژن پایین و درصد وزنی اکسید آهن بالا) است. بنابراین، در فشار پایین گاز، افزایش اکسید آهن موجب کاهش چگالی می‌شود. در حالی که در فشار بالای گاز، تأثیر منفی اکسید آهن بر چگالی و تخلخل کمتر می‌شود. بنابراین برای استفاده از حضور سودمند اکسید آهن، باید فشار گاز را افزایش داد و آن را بهینه کرد.

پژوهشگران (Boyer, Moulson, 1978) معتقدند که عواملی نظیر اکسید شدن پیش از تشکیل نیتride سیلیسیم، ترکیب با اجزای درون کوره و وجود کمک‌سیترها، بر چگالی نهایی موثرند. علت بهبود چگالش توسط اکسید آهن در فرایند نیتride شدن، بهبود تحرک یون اکسیژن در لایه‌ی اکسید سیلیسیم دانسته شده است (Yao et al., 2017). آهن با تسریع معادله ۱ موجب

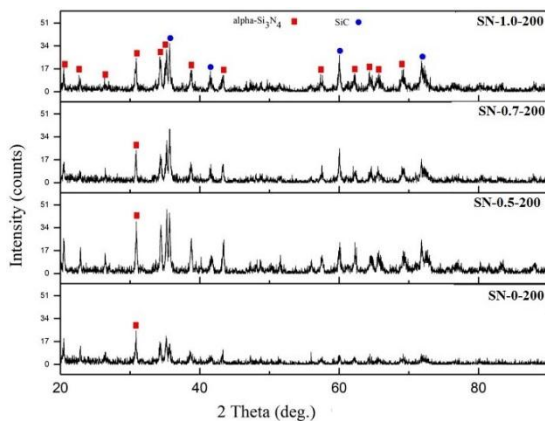
و نسبت فازهای α به β را در محصول تعیین خواهد کرد. بر اثر انجام فرایند نیتride شدن کامل، وزن نمونه‌ی اولیه حدود ۶۶٪ افزایش خواهد یافت (Moulson, 1979). تشکیل فازهای غیر دلخواه نظیر اکسی نیتride سیلیسیم، بر این عدد مؤثر می‌باشد. با این حال افزایش وزن نمونه کماکان به عنوان روشی نسبی برای شناسایی وضعیت نیتride شدن نمونه‌ها قابل استفاده است. درصد تغییرات وزن نمونه‌ها، قبل و بعد از فرایند نیتride کردن در جدول ۲ گزارش شده است.

جدول ۲. تغییرات وزن نمونه‌های تهیه شده پس از نیتride شدن

| شماره | شناسه نمونه | تغییرات وزن (%) | چگالی (g/cm^3) | تخلخل (%) |
|-------|-------------|-----------------|---------------------------|-----------|
| ۱ | SN-0-200 | - ۴/۹ | ۱/۳۶ | ۵۲/۰ |
| ۲ | SN-0.5-200 | - ۶/۳ | ۱/۳۷ | ۵۲/۳ |
| ۳ | SN-0.7-200 | - ۶/۶ | ۱/۳۴ | ۵۲/۶ |
| ۴ | SN-1.0-200 | - ۷/۷ | ۱/۳۱ | ۳۲/۷ |
| ۵ | SN-0-400 | - ۴/۶ | ۱/۳۷ | ۵۱/۶ |
| ۶ | SN-0.5-400 | - ۵/۴ | ۱/۳۷ | ۵۲/۱ |
| ۷ | SN-0.7-400 | - ۶/۱ | ۱/۳۶ | ۵۲/۴ |
| ۸ | SN-1.0-400 | - ۷/۳ | ۱/۳۴ | ۵۳/۰ |
| ۹ | SN-0-600 | + ۶/۰ | ۱/۵۰ | ۴۷/۳ |
| ۱۰ | SN-0.5-600 | + ۱۰/۳ | ۱/۵۳ | ۴۸/۲ |
| ۱۱ | SN-0.7-600 | + ۹/۹ | ۱/۵۳ | ۴۷/۱ |
| ۱۲ | SN-1.0-600 | + ۷/۳ | ۱/۵۱ | ۴۹/۵ |

جدول ۲ نشان می‌دهد که در تعدادی از نمونه‌ها کاهش وزن دیده می‌شود. کاهش وزن در نمونه‌ها به علت پایین بودن فشار گاز نیتروژن در کوره و تبخیر سیلیسیم می‌باشد. کاهش وزن در نمونه‌ها، با افزایش درصد اکسید آهن، بیشتر شده است. آهن احیا شده از اکسید آهن، موجب تهیج SiO_2 روی سطح ذرات سیلیسیم، و تبدیل شدن آن به گاز SiO می‌شود. از سوی دیگر آهن با Si ترکیب می‌شود و فاز Si-Fe را تشکیل می‌دهد که این فاز دمای ذوب Si را تا دمای ۱۲۱۲ درجه سلسیوس کاهش می‌دهد (Hasegawa, Inomata, Kijima, Matsuyama, 1977). کاهش دمای ذوب سیلیسیم باعث می‌شود تا میزان تبخیر Si افزایش یابد. این امر نامطلوب است، بنابراین باید فشار گاز نیتروژن به حد کافی بالا باشد تا از آن جلوگیری نمود. در

بیشینه رسیده است؛ در نمونه‌ی ۳ شدت پیک آلفا تقریباً ثابت مانده و در نمونه ۴ اندکی کاهش یافته است. بنابراین، میزان اکسید آهن بهینه در فشار گاز ۲۰۰ میلی‌بار برابر با ۰/۵ درصد وزنی می‌باشد. افزایش تبخیر سیلیسیم منجر به افزایش احتمال ترکیب گاز CO موجود در اتمسفر و SiO تبخیر شده می‌شود. به همین دلیل با افزایش درصد اکسید آهن به تدریج شدت پیک های SiC افزایش یافته و در نمونه‌ی ۴ به بیشینه رسیده است.



شکل ۳. XRD نمونه‌های نیتریده شده در فشار گاز ۲۰۰ mbar

الگوی XRD نمونه‌های ۵ الی ۸ که در فشار ثابت ۴۰۰ mbar نیتریده شدند، در شکل ۴ آورده شده است. در این نمونه‌ها سه فاز آلفا، بتا (با شناسه ۱۲۴۶-۱۰۰-۹۶) و کاربید سیلیسیم شناسایی شد. کماکان بیشترین شدت پیک فاز آلفا در نمونه حاوی ۰/۵ درصد وزنی اکسید آهن (نمونه ۶) دیده می‌شود و با افزودن بیشتر اکسید آهن از شدت پیک‌های نیتريدسیلیسیم کاسته شده است. نکته‌ی جالب توجه وجود پیک‌های فاز بتا در این الگوها است. بیشینه‌ی پیک فاز بتا نیز همانند فاز آلفا در نمونه‌ی ۶ مشاهده می‌شود. پیدایش پیک‌های فاز بتا از آن حیث اهمیت دارد که این پیک‌ها در هیچ یک از نمونه‌های نیتریده شده در فشار ۲۰۰ میلی‌بار مشاهده نشده بود. لذا می‌توان این گونه استنباط نمود که تشکیل فاز بتا نیاز به حداقل فشار گاز نیتروژنی دارد (بیش از ۲۰۰ میلی‌بار). علت کاهش شدت پیک فاز بتا در نمونه‌های ۷ و ۸ نسبت به نمونه ۶ این است که با افزایش اکسید آهن، بر اساس معادله ۱ مقدار اکسیژن بیشتری در محیط تولید می‌شود. اگرچه این واکنش در ابتدا منجر به افزایش تولید فاز آلفا می‌شود، اما با افزایش فشار جزئی اکسیژن در نمونه، می‌تواند منجر به اکسید شدن

می‌شود تا لایه‌ی جامد سطحی و غیر فعال SiO₂ به اکسید فعال SiO در حالت گازی تبدیل شده و بدین ترتیب از سطح ذره‌ی سیلیسیم جدا شود.



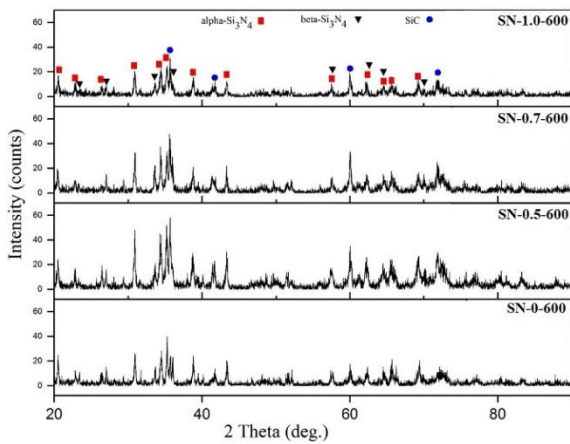
در نتیجه‌ی معادله ۱ گاز اکسیژن آزاد می‌شود. این گاز تولیدی می‌تواند با لایه‌ی جدید سیلیسیم که در دسترس قرار گرفته واکنش داده و لایه‌ی نازک SiO₂ را تشکیل دهد. در این صورت ضمن تکرار چرخه‌ی واکنش‌های بیان شده، سیلیسیم بیشتری به صورت گاز SiO در محیط آزاد می‌شود. گاز SiO و N₂ با یکدیگر واکنش داده و سوزن‌های نازک آلفا Si₃N₄ تشکیل می‌شود. بدین ترتیب می‌توان نتیجه گرفت که آهن، فرایند تشکیل فاز آلفا را تسریع می‌کند.

۳-۲- آنالیز فازی

شکل ۳ XRD نمونه‌های نیتریده شده در فشار گاز ۲۰۰ mbar را نشان می‌دهد. در این نمونه‌ها علاوه بر نیتريدسیلیسیم آلفا (با شناسه ۱۲۴۰-۱۰۰-۹۶)، پیک‌هایی از کاربیدسیلیسیم (با شناسه ۹۶-۱۰۱-۱۰۳۲) نیز دیده شد. این آنالیز پراش پرتوی ایکس از یک قطعه دست نخورده گرفته شده بود، همچنین عمق نمونه (در مرکز و وسط نمونه) نیز آنالیز شد و فاز SiC دیده نشد، بنابراین این فاز سطحی بوده و احتمالاً ناشی از ترکیب شدن گاز CO و SiO در حالت گازی و رسوب بر روی سطح می‌باشد. گرافیتی بودن جداره‌ی داخلی کوره باعث می‌شود تا اندک اکسیژن موجود در کپسول گاز نیتروژن توسط جداره جذب شود. احتمال داده می‌شود در اثر این فرایند، فشار جزئی بسیار کمی از گاز مونوکسید کربن در اتمسفر کوره ایجاد شود. پیک‌های اکسی نیتريدسیلیسیم مشاهده نشد که علت آن را می‌توان به ایزوله بودن عالی کوره و گرافیتی بودن جنس عایق داخلی کوره نسبت داد. شدت پیک‌های آلفای موجود در نمونه به طور کلی کم می‌باشد که علت این موضوع را می‌توان پایین بودن فشار گاز نیتروژن در اتمسفر کوره دانست.

با افزایش درصد اکسید آهن در نمونه‌ها، ملاحظه می‌شود که شدت پیک‌های فاز آلفا در نمونه‌ی ۲ افزایش یافته و مقدار

اهمیت فراوان فشار گاز در میل سیلیسیم به تشکیل فاز آلفا یا بتا را نمایان می‌سازد.

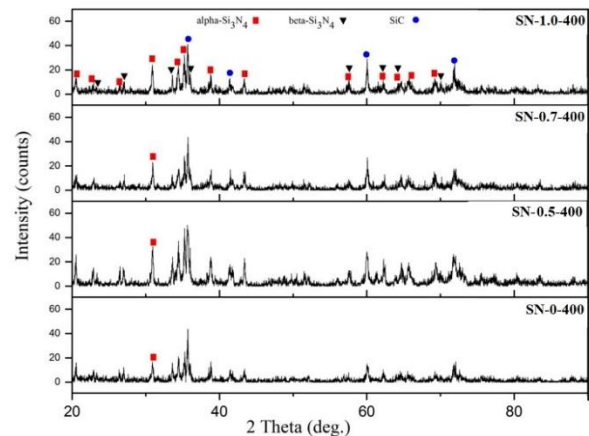


شکل ۵. XRD نمونه‌های نیتride شده در فشار گاز ۶۰۰ mbar

برای اثبات ادعای سطحی بودن لایه‌ی کاربیدسیلیسیم، از مقطع نمونه‌ی بهینه‌ی نیتride شده در فشار ۴۰۰ (نمونه‌ی ۶) آنالیز XRD گرفته شد. شکل ۶ نشان می‌دهد که هیچ پیکی از کاربیدسیلیسیم در مرکز نمونه مشاهده نمی‌شود؛ اما با این آزمون مشخص شد که سیلیسیم در مرکز نمونه نیتride نشده است؛ که با توجه به فشار پایین گاز نیتروژن در فرایند نیتride کردن، کاملاً منطقی و قابل انتظار است. از سوی دیگر عدم مشاهده فاز بتا در این الگوی پراش مؤید این نکته است که شرایط بهینه برای رشد فاز بتا در مرکز این نمونه به قدر کافی مناسب نبوده است؛ که به طور احتمالی به نفوذ دشوارتر گاز نیتروژن به مرکز بدنه و در نتیجه پایین‌تر بودن فشار جزئی گاز نیتروژن در این ناحیه، مرتبط می‌باشد.

با هدف بررسی تاثیر اکسیدآهن و فشار گاز بر تشکیل فازهای آلفا و بتا، شدت پیک اصلی آلفا و بتا برای هر نمونه در جدول ۳ ارائه شده است. این روش به طور نسبی مشخص کننده ترکیب فازی آلفا و بتا در نمونه می‌باشد. نسبت‌های به دست آمده در بازه‌ی ۱/۱ تا ۲/۲ می‌باشد که به نتیجه‌ی پژوهش مولسن (Moulson, 1979) نزدیک است. طبق مشاهدات وی نسبت تشکیل فاز آلفا به بتا در بدنه نیتrideسیلیسیم، معمولاً بین ۱/۵ تا ۹ می‌باشد. ترکیب این دو فاز به روش نیتride کردن نیز بستگی دارد (Zheng, et al., 2022). نمونه‌ی ۱۱ کمترین نسبت آلفا به بتا را دارد (۱/۱)؛ و این موضوع نشان دهنده‌ی وجود

نیتrideسیلیسیم تشکیل شده می‌شود (Long et al., 2016). با توجه به این نکته که به طور کلی مقدار فاز بتای تشکیل شده به نسبت آلفا کمتر می‌باشد، این اکسید شدن و کاهش شدت پیک‌ها در فاز بتا به طور محسوس‌تری مشاهده می‌شود. لذا می‌توان نتیجه گرفت که افزودن بیش از حد بهینه‌ی اکسیدآهن اثر منفی بر نیتrideسیلیسیم داشته است.

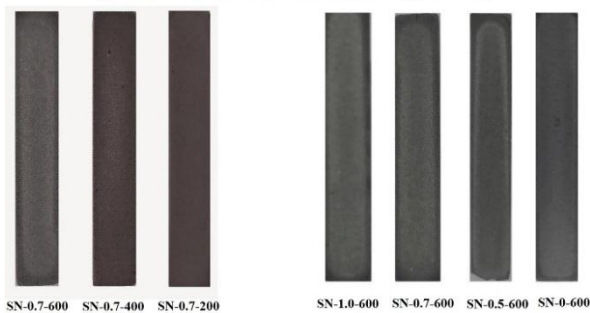


شکل ۶. XRD نمونه‌های نیتride شده در فشار گاز ۴۰۰ mbar

شکل ۵ XRD نمونه‌های ۹ تا ۱۲ را نشان می‌دهد که حاوی فازهای کاربیدسیلیسیم سطحی، فاز آلفا و فاز بتای نیتrideسیلیسیم می‌باشد. تمایز قابل توجه این الگوی پراش در شدت پیک بتا می‌باشد که نشان می‌دهد افزایش فشار گاز از ۴۰۰ به ۶۰۰ میلی‌بار در رشد این فاز مؤثر بوده است. بیشینه شدت پیک فاز بتا در نمونه‌ی ۱۱ که حاوی ۰/۷ درصد وزنی اکسیدآهن است، شناسایی شد. در حالی که در نمونه‌های مشابه آن که در فشار گاز پایین‌تر نیتride شده بودند، بیشینه پیک فاز بتا با این مقدار درصد وزنی اکسیدآهن کاهش می‌یافت. بیشینه شدت فاز آلفا نیز کماکان در نمونه‌ی ۱۰ (حاوی ۰/۵ درصد وزنی اکسیدآهن) مشاهده می‌شود. می‌توان استنباط کرد که در حضور ۰/۵ درصد وزنی اکسیدآهن، میزان تبخیر گاز SiO برای ترکیب شدن با گاز نیتروژن در فشار ۶۰۰ میلی‌بار و تشکیل فاز آلفا در حالت بهینه می‌باشد، اما با افزایش درصد وزنی اکسیدآهن به ۰/۷ درصد، با توجه به فشار ۶۰۰ میلی‌باری گاز، فشار گاز درون کوره مانع از تبخیر بیش از اندازه سیلیسیم شده و در نتیجه مقدار فاز آلفای تشکیل شده مقداری کاهش یافته است. با افزایش فشار، رشد فاز بتا به نسبت نمونه‌های با درصد مشابه اکسیدآهن، بیشتر بوده است. این موضوع به خوبی اثر و

می‌شود. از این رو، نمونه‌های نیتریده شده در فشار گاز پایین‌تر و درصد اکسید آهن بیشتر، لایه‌ی سطحی SiC دارند. شدت پیک بیشینه SiC نیز در XRD نمونه‌ها به مقدار جزئی افزایش یافته بود. با افزایش فشار گاز، دیده می‌شود که رنگ سطح نمونه‌ها به تدریج از رنگ سبز تیره (لایه سطحی SiC)، به سمت رنگ خاکستری (نیتريدسیلیسیم) تغییر می‌کند. در پژوهشی (Ovregård, 2013) بیان شد که در اثر نیتریده شدن مقدار زیادی گاز SiO تولید می‌شود که از مرکز قطعه به سمت بیرون حرکت می‌کند. به همین دلیل فشار جزئی در قسمت‌های مختلف قطعه متفاوت می‌شود.

| فشار گاز | اکسید آهن (%) | ۰٪ | ۰.۵٪ | ۰.۷٪ | ۱٪ |
|--------------|---------------|----|------|------|----|
| ۲۰۰ میلی بار | | | | | |
| ۴۰۰ میلی بار | | | | | |
| ۶۰۰ میلی بار | | | | | |



شکل ۷. ظاهر نمونه‌های نیتریده شده در فشارهای مختلف گاز

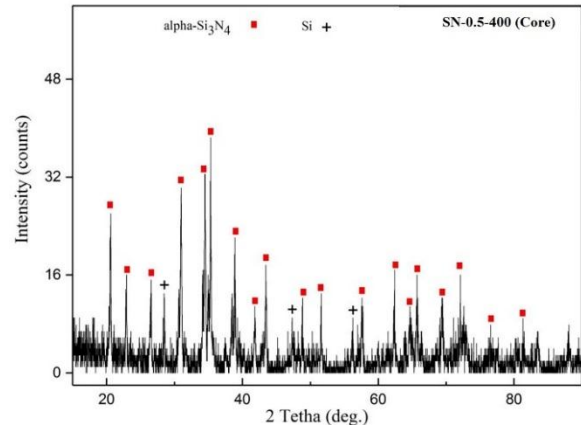
(قطر نمونه‌ها ۳۰mm می‌باشد)؛

شکل پایین مقطع نمونه‌ها را نشان می‌دهد

۴-۳- ریزساختار

اولین گام نیتریده شدن، تشکیل جوانه است. با افزایش فشار گاز نیتروژن و پایین بودن دما، بر تعداد جوانه‌ها افزوده می‌شود (Jennings, Richman, 1976). سه نوع فاز در ریزساختار این بدنه‌ها دیده شده است (Yuan, Wang, 2012): (۱) فاز آلفای سوزنی شکل؛ (۲) لایه‌ی چگال سطحی از نوع آلفا (matte- α)؛ و (۳) فاز بتای میله‌ای. بر اثر رشد جوانه‌های تشکیل شده در سطح به وسیله‌ی نفوذ سطحی سیلیسیم و یا رسیدن آن از طریق فاز بخار به محل واکنش، فاز آلفای سطحی

شرایط بهینه برای رشد فاز بتا در این نمونه می‌باشد. نمونه‌های نیتریده شده در فشار بالاتر، به دلیل وجود فشار اکسیژن جزئی بیشتر، تمایل بیشتری به تشکیل فاز آلفا از خود نشان دادند.



شکل ۶. XRD مقطع نمونه‌ی ۶ نیتریده شده

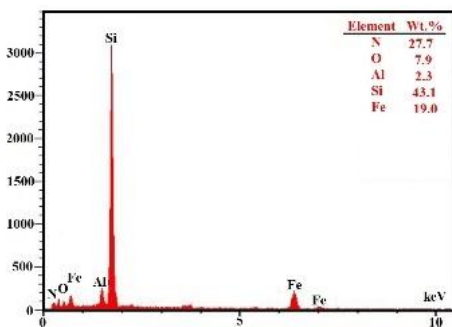
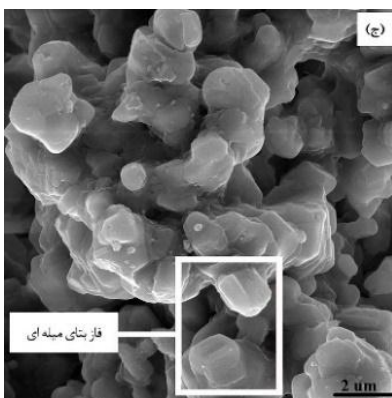
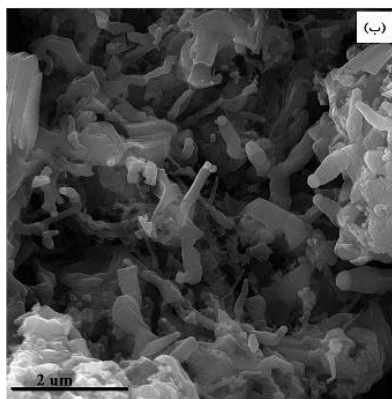
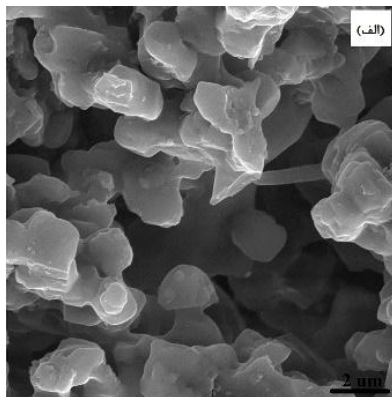
جدول ۳. نسبت شدت پیک آلفا به بتا در نمونه‌های تهیه شده

| شماره | شناسه نمونه | عدم شناسایی فاز بتا |
|-------|-------------|---------------------|
| ۱ | SN-0-200 | عدم شناسایی فاز بتا |
| ۲ | SN-0.5-200 | عدم شناسایی فاز بتا |
| ۳ | SN-0.7-200 | عدم شناسایی فاز بتا |
| ۴ | SN-1.0-200 | عدم شناسایی فاز بتا |
| ۵ | SN-0-400 | ۱/۷ |
| ۶ | SN-0.5-400 | ۱/۶ |
| ۷ | SN-0.7-400 | ۱/۵ |
| ۸ | SN-1.0-400 | ۱/۴ |
| ۹ | SN-0-600 | ۱/۷ |
| ۱۰ | SN-0.5-600 | ۲/۲ |
| ۱۱ | SN-0.7-600 | ۱/۱ |
| ۱۲ | SN-1.0-600 | ۱/۹ |

۳-۳- تغییرات ظاهری نمونه

تصویر نمونه‌های نیتریده شده در فشارهای مختلف گاز در شکل ۷ نشان داده شده است. سطح نمونه‌ها در فشارهای مختلف گاز رنگ متفاوتی به نسبت یکدیگر دارند. تغییر درصد اکسید آهن در نمونه‌های نیتریده شده در یک فشار گاز ثابت، منجر به افزایش تبخیر سیلیسیم شده و در نتیجه احتمال تشکیل SiC به وسیله‌ی واکنش با مقدار اندک گاز CO موجود در کوره

۲ ساعت ماندگاری در دمای ۱۴۲۰ درجه سلسیوس برای رشد فاز بتا کافی نمی‌باشد.



شکل ۸. FESEM نمونه‌های (الف) ۲، (ب) ۶، (ج) ۱۰، (د) آنالیز EDS از کادر مشخص شده در شکل ۸

(matte- α) تشکیل می‌شود. همچنین بر اثر تبخیر سیلیسیم در بین دانه‌ها و واکنش آن با گاز نیتروژن در دمای پایین، حفراتی ایجاد می‌شود که محل مناسبی برای رشد فاز آلفای سوزنی می‌باشد. در حالی که فاز بتا از واکنش نیتروژن در حالت اتمی و سیلیسیم مایع یا جامد در دمای بالا تشکیل و با حضور آهن تشکیل آن تسهیل می‌شود. گزارش شده است بدنه نهایی که پلی کریستالی می‌باشد، در آن، فاز آلفای سوزنی، فاز بتای میله-ای، مقداری سیلیسیم واکنش نکرده، ناخالصی و حفرات وجود خواهد داشت و درک روشنی از جزئیات سازوکار نیتریده شدن وجود ندارد (Pigeon, Varma, Miller, 1993).

تصویر FESEM تهیه شده از مقطع نمونه‌های ۲، ۶ و ۱۰ به عنوان بهترین نمونه‌های نیتریده شده در شکل ۸ آورده شده است. در نمونه‌ی ۲ احتمال داده می‌شود که فاز α -matte به طور کامل روی سطح دانه‌ها را پوشانده است (شکل ۸الف). به علت پایین بودن فشار گاز نیتروژن در کوره، رشد فاز آلفای سوزنی بسیار کم می‌باشد. در تصویر هیچ نشانه‌ای از فاز میله‌ای بتا مشاهده نمی‌شود. آنالیز EDS از نمونه‌ها انجام شد ولی از آنجا که اندازه دانه‌ها بسیار ریز بودند، در تمامی دانه‌ها، سیلیسیم و نیتروژن مشاهده شد؛ به علت تشابه آنالیزهای EDS، یک نمونه از آن در شکل ۸د آورده شده است.

تصویر نمونه‌ی ۶ (شکل ۸ب) نشان می‌دهد که با افزایش فشار گاز نیتروژن رشد فاز سوزنی آلفا افزایش یافته است. قسمت فوقانی اغلب سوزن‌های تشکیل شده، کروی می‌باشد. در تعداد معدودی از سوزن‌ها حالت شاخه درختی (رشد سوزن دیگری بر روی سوزن اولیه) دیده می‌شود. علت این پدیده تفاوت در نحوه‌ی شکل‌گیری و رشد سوزن‌ها می‌باشد. از آن جا که بیشتر سوزن‌های رشد یافته در تصویر نوک کروی شکل دارند، می‌توان این گونه برداشت کرد که میزان بخارات Si و SiO در محیط زیاد بوده است.

در تصویر نمونه‌ی ۱۰ (شکل ۸ج) هیچ فاز سوزنی و یا رشته‌ای مشاهده نمی‌شود؛ این موضوع را می‌توان به این نحو احتمال داد که افزایش فشار گاز کوره به ۶۰۰ میلی‌بار موجب شده تا تبخیر Si و SiO کمتر شود. به همین جهت به جای آن‌که فاز آلفای سوزنی رشد کند، شرایط برای فاز رشد فاز آلفای سطحی مهیا و تمایل به تشکیل میله‌های بتا بیشتر شد. طول میله‌های بتا کوتاه است، بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که

نیتريده شده در این نمونه‌ها می‌باشد. در پژوهش دیگران، محدوده استحکام، ۱۱۰ تا ۱۶۵ مگاپاسکال گزارش شده است (Riley, 2000). در پژوهش حاضر، بهینه استحکام نمونه‌های تهیه شده در نمونه‌ی ۱۰ به مقدار ۲۷MPa به دست آمد. با مقایسه‌ی نتایج استحکام با پژوهش‌های پیشین می‌توان کم بودن فشار گاز را به عنوان عامل کاهش استحکام نام برد.

۴- نتیجه‌گیری

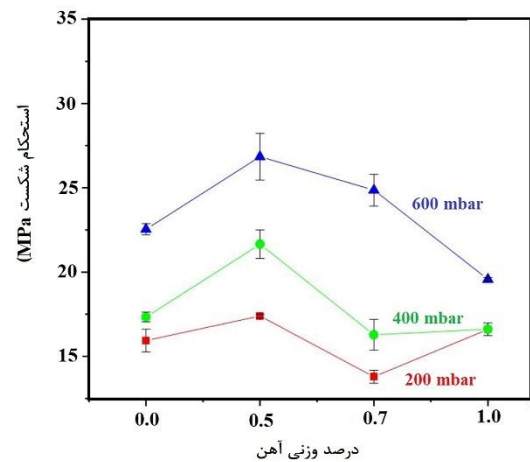
در این پژوهش دیده شد که برای نیتريده شدن بدنه‌های سیلیسیم، حداقل فشار مناسب ۶۰۰ میلی‌بار است و در فشارهای کمتر، کاهش وزن نمونه‌ها دیده می‌شود. همچنین وجود فشار جزئی منوکسیدکربن در اتمسفر کوره و واکنش آن با SiO در حال خروج از نمونه و Si سطح نمونه موجب تشکیل لایه‌ی سطحی SiC خواهد شد. اکسید آهن به بهبود فرایند نیتريده شدن کمک می‌کند؛ با این حال، در صورت پایین بودن فشار گاز نیتروژن، افزایش تبخیر سیلیسیم، باعث کاهش وزن و در نتیجه افت چگالی و استحکام بدنه می‌شود. میزان اکسید آهن بهینه در این پژوهش، ۰/۵ درصد وزنی تعیین شد. نتایج نشان داد که افزایش هم‌زمان اکسید آهن و فشار گاز نیتروژن، سرعت رشد فاز بتا را به نسبت فاز آلفا، بیشتر افزایش می‌دهد. ریزساختار نمونه‌ها نشان داد که نوع فاز آلفای تشکیل شده (سوزنی یا سطحی) بسته به فشار گاز نیتروژن تغییر می‌کند و هنگامی که فشار نیتروژن کم باشد، تمایل به رشد فاز نیتريدسیلیسیم آلفا بالا خواهد بود. با افزایش فشار گاز، تمایل به تشکیل فاز بتا بیشتر می‌شود. با این حال، طول کوتاه میله‌های بتای تشکیل شده، نشان دهنده‌ی کم بودن زمان نگهداری در دمای ۱۴۲۰ درجه سلسیوس بود. این پژوهش امکان ساخت بدنه‌های نیتريدسیلیسیم را در ایران نشان می‌دهد اما با افزایش فشار گاز نیتروژن باید ساخت آنها را بهینه کرد تا به بازده بیشتر، چگالی بالاتر و استحکام بیشتری دست یافت.

۵- سپاسگزاری

از پژوهشگاه مواد و انرژی که در انجام این پژوهش با حمایت مالی تحت گرنت شماره ۳۷۱۳۹۷۰۶۰ ما را یاری کرده است، قدردانی و تشکر می‌نمایم.

مراجع

نتایج استحکام خمشی نمونه‌های نیتريده شده در شکل ۹ آورده شده است. در نمونه‌ی ۵ برخلاف این که نسبت فاز آلفا به بتای آن از کلیه‌ی نمونه‌های هم رده‌ی خود بیشتر است، اما بهینه استحکام مربوط به نمونه‌ی ۶ است. این موضوع با تحقیقات پژوهشگران (Moulson, 1979) در مورد عدم وابستگی استحکام به نسبت فاز آلفا به بتا همخوانی دارد؛ آنها استحکام را مستقل از نسبت β/α دانسته و نشان دادند که استحکام به اندازه ذرات اولیه Si و دمای نیتريده شدن مرتبط است. گرچه وجود فاز بتا نیز بر این اساس استحکام بدنه به اندازه بزرگ‌ترین تخلخل موجود در بدنه بستگی دارد.



شکل ۹. استحکام شکست نمونه‌های نیتريده شده

این تخلخل می‌تواند ناشی از فشردگی پودر اولیه یا ذوب شدن Si در دمای بالای ۱۴۱۰ درجه سلسیوس به وجود آید. پژوهشگران (Moulson, 1979) نشان دادند که کنترل واکنش گرمای نیتريده شدن به منظور جلوگیری از ایجاد تخلخل مهم است؛ اما تنها علت آن، ذوب شدن Si نیست. شواهد محکمی وجود دارد که در بدنه‌های حاوی افزودنی آهن، دلیل اصلی ایجاد عیوب بزرگ وجود آهن است (Danforth, Jennings, Richman, 1979). آهن طی واکنش با سیلیسیم به صورت فاز مایع در آمده و توسط لوله‌های موئین بین ذرات سیلیسیم به داخل ریزساختار نفوذ می‌کند و با باقی گذاشتن جای خالی خود، تخلخل را ایجاد می‌کند. هرچه دمای فرایند بالاتر باشد، فاز مذاب آهن و سیلیسیم راحت‌تر بین ذرات حرکت کرده و جای خالی ایجاد شده بزرگ‌تر می‌شود. از سوی دیگر، با مقادیر کمتر اکسید آهن، علت پایین بودن استحکام، کم بودن فاز

1. Boberski, C., Hamminger, R., Peuckert, P., Aldinger, F., Dillinger, R., Heinrich, J., & Huber, J. (1989). High-performance Silicon nitride materials. *Advanced Materials*, 1(11), 378-387. <https://doi.org/10.1002/adma.19890011104>
2. Boyer, S. M., & Moulson, A. J. (1978). A mechanism for the nitridation of Fe-contaminated silicon. *Journal of Materials Science*, 13, 1637-1646. <https://doi.org/10.1007/BF00548727>
3. Danforth, S. C., Jennings, H. M., & Richman, M. H. (1979). The influence of microstructure on the strength of reaction bonded silicon nitride (RBSN). *Acta Metallurgica*, 27(1), 123-130. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(79\)90063-4](https://doi.org/10.1016/0001-6160(79)90063-4)
4. Du, X., Lee, S. S., Blugan, G., & Ferguson, S. J. (2022). Silicon nitride as a biomedical material: An overview. *International Journal of Molecular Sciences*, 23(12), 6551. <https://doi.org/10.3390/ijms23126551>
5. Evans, J. R. G., & Moulson, A. J. (1983). The effect of impurities on the densification of reaction-bonded silicon nitride (RBSN). *Journal of Materials Science*, 18, 3721-3728. <https://doi.org/10.1007/BF00540745>
6. Greil, P. (1989). Processing of silicon nitride ceramics. *Materials Science and Engineering: A*, 109, 27-35. [https://doi.org/10.1016/0921-5093\(89\)90561-3](https://doi.org/10.1016/0921-5093(89)90561-3)
7. Hasegawa, Y., Inomata, Y., Kijima, K., & Matsuyama, T. (1977). Effects of Fe₂O₃ addition on the nitridation of silicon powder (No. NASA-TM-75129). <https://ntrs.nasa.gov/citations/19780003253>
8. Jennings, H. M., & Richman, M. H. (1976). Structure, formation mechanisms and kinetics of reaction-bonded silicon nitride. *Journal of Materials Science*, 11, 2087-2098. <https://doi.org/10.1007/PL00020337>
9. Kaloyeros, A. E., Pan, Y., Goff, J., & Arkles, B. (2020). Silicon nitride and silicon nitride-rich thin film technologies: state-of-the-art processing technologies, properties, and applications. *ECS Journal of Solid-State Science and Technology*, 9(6), 063006. <https://doi.org/10.1149/2162-8777/aba447>
10. Lan, Y., Li, X., Luo, J., Zhou, L., Wei, X., & Yin, C. (2019). Direct nitridation synthesis of quasi-spherical β-Si₃N₄ powders with CaF₂ additive. *Materials*, 12(18), 2870. <https://doi.org/10.3390/ma12182870>
11. Long, M., Li, Y., Qin, H., Xue, W., Chen, J., Sun, J., & Kumar, R. V. (2016). Formation mechanism of Si₃N₄ in reaction-bonded Si₃N₄-SiC composites. *Ceramics International*, 42(15), 16448-16452. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.118>
12. Moulson, A. J. (1979). Reaction-bonded silicon nitride: its formation and properties. *Journal of Materials Science*, 14, 1017-1051. <https://doi.org/10.1007/BF00561287>
13. Nikonam-Mofrad, R., Pugh, M. D., & Drew, R. A. (2020). A comparative study on nitridation mechanism and microstructural development of porous reaction bonded silicon nitride in the presence of CaO, MgO and Al₂O₃. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 8(3), 873-890. <https://doi.org/10.1080/21870764.2020.1793471>
14. Ovreğård, H. (2013). *Silicon for silicon nitride based products* (Master's thesis, Institutt for materialteknologi). <http://hdl.handle.net/11250/2353912>
15. Pigeon, R. G., Varma, A., & Miller, A. E. (1993). Some factors influencing the formation of reaction-bonded silicon nitride. *Journal of materials science*, 28, 1919-1936. <https://doi.org/10.1007/BF00595765>
16. Riley, F. L. (2000). Silicon nitride and related materials. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(2), 245-265. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01182.x>
17. Saxena, P. (1992). Slip casting of silicon nitride. <http://hdl.handle.net/1853/45084>
18. Shahmohamadi, E., Mirhabibi, A., & Golestanifard, F. (2019). Modeling of Temperature Dependency of Silicon Nitride Formation's Kinetics during Reaction Bonded Method. *Iranian Journal of Materials Science & Engineering*, 16(3). <https://doi.org/10.22068/ijmse.16.2.52>
19. TORTI, M. L. (1989). The silicon nitride and sialon families of structural ceramics. In *Treatise on Materials Science & Technology* (Vol. 29, pp. 161-194). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-341829-6.50009-8>
20. Yao, G., Li, Y., Jiang, P., Jin, X., Long, M., Qin, H., & Kumar, R. V. (2017). Formation mechanisms of Si₃N₄ and Si₂N₂O in silicon powder nitridation. *Solid State Sciences*, 66, 50-56. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2017.03.002>
21. Yu, C. H., Chiu, K. A., Do, T. H., & Chang, L. (2020). Oriented Si₃N₄ crystallites formed by plasma nitriding of SiO₂/Si (111) substrate. *Surface and Coatings Technology*, 395, 125877. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125877>
22. Yuan, B., & Wang, G. (2012). Preparation and properties of Si₃N₄/BN ceramic composites. *Procedia Engineering*, 27, 1292-1298. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.12.584>
23. Zheng, X., Wu, G., Sergeev, D., & Wang, L. (2022). Kinetics of Silicon Nitridation and the Formation Mechanism of α/β-Si₃N₄ at Atmospheric Pressure and 1410° C. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 61(28), 10024-10033. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c01283>