

УДК 620.193.4 : 666.798.2

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНАЯ КОРРОЗИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ

Гогоци Ю. Г., Лавренко В. А.

Рассмотрены механизм и кинетика процессов, протекающих при коррозии керамических материалов на основе нитрида кремния в атмосфере кислорода, воздуха, продуктов сгорания топлива и под действием солей натрия. Показано влияние состава и структуры материалов на их стойкость к окислению. Рассмотрено также влияние коррозии на физико-механические свойства нитридкремниевых материалов. Описаны способы защиты от коррозии, принципы создания материалов, обладающих высокой жаростойкостью.

Библиография — 138 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1777
II. Термодинамика, кинетика и механизм окисления нитридкремниевых материалов	1778
III. Состав и структура оксидного слоя	1783
IV. Влияние состава и структуры материалов на их стойкость к окислению	1784
V. Коррозия под действием солей	1788
VI. Коррозия в различных газовых средах	1788
VII. Влияние окисления на свойства материалов	1789
VIII. Воздействие солей на прочность и трещиностойкость керамики	1791
IX. Коррозия под напряжением	1792
X. Защита материалов от окисления	1792

I. ВВЕДЕНИЕ

Одной из наиболее актуальных проблем современной технологии является создание керамических материалов, пригодных для изготовления деталей газотурбинных двигателей (ГТД), теплообменников и других высокотемпературных устройств [1–6]. Применение керамических ГТД позволяет поднять температуру газа на выходе из камеры сгорания до 1400° , увеличить к.п.д. и уменьшить расход топлива [4]. Замена в двигателестроении жаропрочных сплавов дешевой керамикой приведет также к резкому сокращению расхода остродефицитных материалов — вольфрама, кобальта, никеля и уменьшению стоимости двигателя и его массы.

В решении проблемы создания керамических материалов для двигателей значительная роль наряду с технологами, материаловедцами и специалистами в области прочности отводится химикам. Связано это с тем, что конструкционная керамика должна обладать высокой коррозионной стойкостью в газообразных окислительных средах. В процессе эксплуатации детали двигателя могут подвергаться воздействию кислорода воздуха, продуктов сгорания топлива и солей морской воды при температурах до 1500° [7]. Коррозия материалов вызывает существенное изменение их физико-механических свойств и может привести к разрушению всей керамической конструкции, как это произошло, например, при испытаниях керамического статора фирмы «Ford» [8].

Наиболее перспективны в настоящее время конструкционные керамические материалы на основе нитрида кремния [9–12], которые получают следующими методами:

1) горячее прессование в прессформах из графита или нитрида бора при температурах 1700–1850° и давлении 10–50 МПа;

2) изостатическое горячее прессование в газостатах под давлением азота свыше 100 МПа и температурах до 2000°;

3) активированное спекание в печах при нормальном или слегка повышенном давлении. Для активации спекания обычно приходится вводить в материалы более 10% оксидных добавок;

4) реакционное спекание заготовок из кремния или его смеси с Si_3N_4 , основанное на протекании при температурах, близких к 1400°, реакции $\text{Si} + 2\text{N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$;

5) осаждение из газовой фазы, основанное на реакциях галогенидов кремния (SiF_4 , SiCl_4 и др.) или силана SiH_4 с аммиаком при нагревании.

Методами обычного и изостатического горячего прессования [9], а также осаждением из газовой фазы можно получать плотные беспористые материалы. При активированном спекании пористость образцов составляет чаще всего 5–10%, а при реакционном спекании — 15–30% [10].

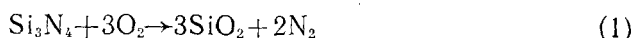
Если исследованию высокотемпературной коррозии металлов и сплавов посвящены тысячи работ, фундаментальные монографии [13–17 и др.], то высокотемпературной коррозии нитридокремниевой керамики еще 10–15 лет назад внимание практически не уделялось. Несмотря на то, что первая работа по окислению Si_3N_4 появилась в 1959 г. [18], до середины 70-х годов значительного продвижения вперед в этой области не было. Только подход к этой проблеме не как к частному вопросу «коррозии Si_3N_4 », а как к сложной задаче исследования коррозии целого класса материалов, с учетом индивидуальных особенностей каждого материала (метода получения, содержания примесей, добавок, структуры и т. д.) позволил понять механизмы протекающих процессов и определить пути создания материалов, обладающих высокой коррозионной стойкостью и способных сохранять достаточно хорошие механические свойства при температурах эксплуатации.

В результате обширных исследований, проведенных за последние 10 лет, были изучены кинетика и механизм коррозии керамики при высоких температурах и различных средах, влияние коррозии на прочность, трещиностойкость и другие механические свойства керамических материалов, найдены пути их защиты от активной коррозии в процессе эксплуатации. В то же время в справочниках и монографиях, где приводятся данные о физико-химических свойствах нитридокремниевых материалов [19–27], эти вопросы освещены весьма слабо.

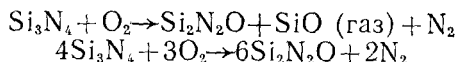
В настоящей работе сделана попытка обобщить успехи, достигнутые в области изучения коррозии конструкционной нитридокремниевой керамики и создания материалов, обладающих высокой коррозионной стойкостью при повышенных температурах.

II. ТЕРМОДИНАМИКА, КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ НИТРИДКРЕМНИЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ

В литературе имеются противоречивые данные о химических реакциях, протекающих при окислении нитрида кремния. В работе [18] высказано предположение, что при нагревании его на воздухе до 1200° происходит образование диоксида кремния и азота в соответствии с реакцией:



Другие исследователи [28, 29] обнаружили среди продуктов взаимодействия также оксинитрид кремния. Авторы [28] считают, что к его образованию могут приводить реакции



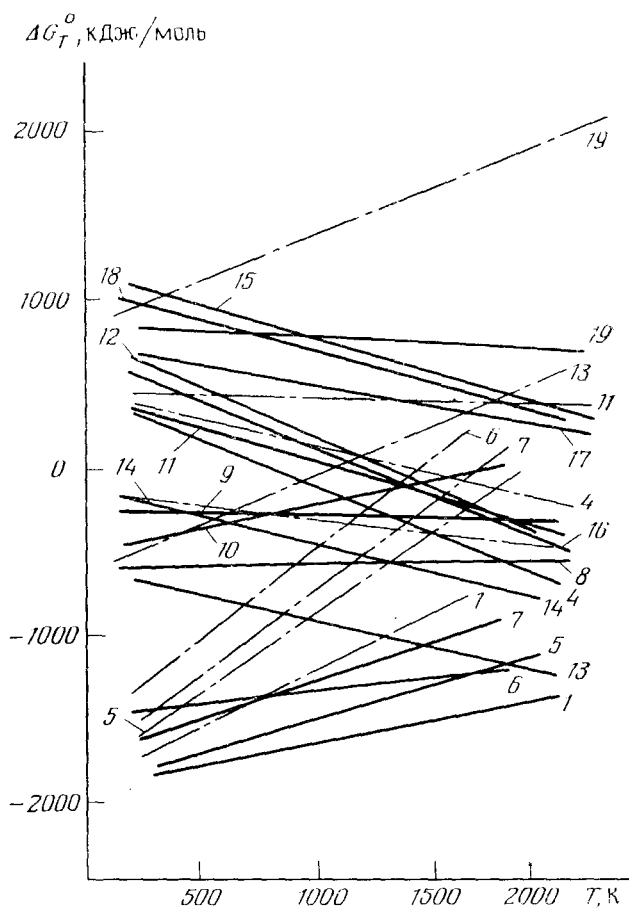
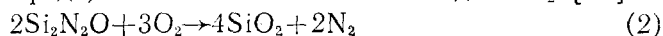


Рис. 1. Зависимость изменения энергии Гиббса ΔG_T^0 от температуры взаимодействия нитрида кремния с кислородом при давлениях кислорода 10^5 (сплошная линия) и $1,3 \cdot 10^{-3}$ (пунктир) Па (цифры соответствуют номерам уравнений реакций) [24]

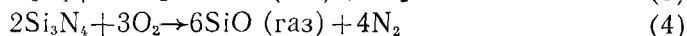
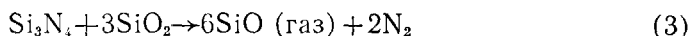
В [24] приводится уравнение еще одной реакции образования $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$:



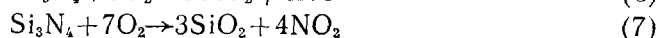
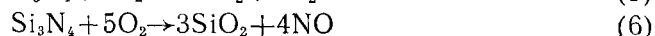
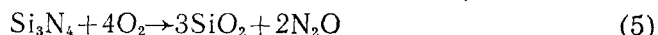
Оксинитрид, в свою очередь, также может окисляться до SiO_2 [29]:

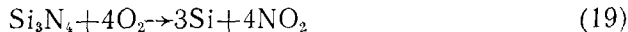
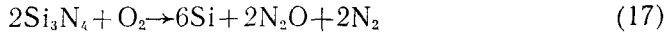
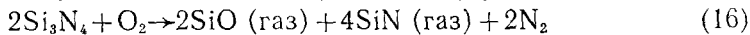
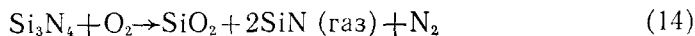
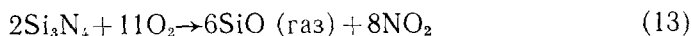
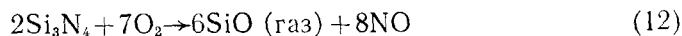
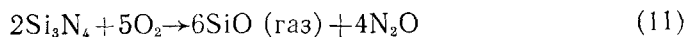
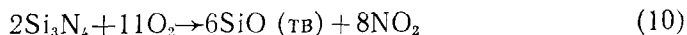
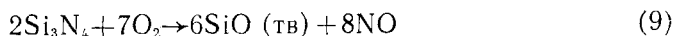
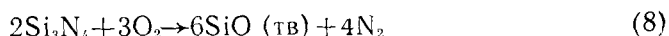


При исследовании окисления порошкообразного Si_3N_4 в неизотермических условиях [30] установлено, что оксинитрид образуется на первой стадии процесса при температурах до 1100° . На второй стадии (при температурах 1200° и выше) происходит окисление Si_3N_4 и $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ до SiO_2 в соответствии с реакциями (1) и (2). При низких парциальных давлениях кислорода протекают реакции, приводящие к образованию газообразного монооксида кремния [31, 32]:



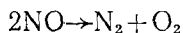
Термодинамический расчет равновесий в системе $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--O}_2$ (рис. 1) показал возможность протекания, наряду с реакциями (1) и (4), целого ряда других реакций, приводящих к образованию твердых (SiO_2 , SiO) и газообразных продуктов (N_2 , N_2O , NO , NO_2 , SiO) [24]:





Как видно из рис. 1, наибольшими по абсолютной величине значениями изменения энергии Гиббса характеризуются реакции, идущие с образованием кремнезема. Однако как при пониженном, так и при нормальном давлении термодинамическая вероятность их протекания уменьшается с ростом температуры.

Чтобы выяснить, какая из возможных реакций окисления Si_3N_4 является основной, газообразные продукты окисления Si_3N_4 были исследованы [33] методом масс-спектропии. Были обнаружены частицы O_2^+ , N_2^+ , NO^+ , N_2^{2+} , O_2^{2+} ; ионы SiO^+ обнаружить не удалось. На основании этого был сделан вывод, что основной реакцией при окислении Si_3N_4 в атмосфере воздуха или кислорода (22,7 кПа) является реакция (6), а на следующей стадии процесса происходит высокотемпературная диссоциация NO:



Методом ИК-спектроскопии при давлении кислорода 10^5 Па [34, 35] среди продуктов окисления обнаружен диоксид азота.

В [36] сообщается, что при температуре выше 1500° возможно протекание реакции (3). Это предположение сделано на основании того, что в процессе окисления материалов при высоких температурах гладкая поверхность образцов становится пузырчатой из-за активного газовыделения через оксидную пленку. Необходимо также учитывать, что при температурах выше 1420° начинается диссоциация Si_3N_4 на элементы, причем образующийся кремний вступает в реакцию с SiO_2 с образованием газообразного монооксида кремния. Имеются сведения, что вводимые в материал добавки могут каталитически влиять на процессы, происходящие при окислении. Так, например, введение 5% NaF приводит к образованию оксинитрида кремния вместо SiO_2 [37], а присутствие магния, наоборот, способствует окислению Si_3N_4 до SiO_2 [38]. Отметим, что наиболее желательными являются реакции, приводящие к образованию диоксида кремния, так как это способствует образованию на поверхности образца защитного слоя, предохраняющего материал от дальнейшего окисления.

При низких парциальных давлениях кислорода, когда образуются только газообразные продукты окисления [31, 32], или в условиях, когда образующийся на поверхности образцов твердый оксидный слой не обладает защитными свойствами [39, 40], скорость окисления не зависит от времени, прошедшего с начала процесса. В этом случае наблюдается линейная зависимость:

$$dx/d\tau = K_{\text{лин}} \quad \text{или} \quad x = K_{\text{лин}}\tau + C_{\text{лин}}$$

где $K_{\text{лин}}$ — линейная константа скорости реакции, $C_{\text{лин}}$ — постоянная интегрирования, τ — время окисления, а x — относительное изменение массы на единицу площади поверхности образца ($\Delta m/S$). Постоянство скорости окисления во времени свидетельствует о том, что лимитирующей стадией процесса является реакция на границе раздела фаз [13].

В тех случаях, когда поверхность образца покрывается в процессе окисления плотным оксидным слоем, наблюдается параболическая временная зависимость (рис. 2):

$$dx/d\tau = K'_{\text{пар}}/x \quad \text{или} \quad x^2 = K_{\text{пар}}\tau + C_{\text{пар}}$$

где $K'_{\text{пар}}$ и $K_{\text{пар}}$ — параболические константы скорости реакции, $C_{\text{пар}}$ — постоянная интегрирования. Выполнение параболического закона окисления свидетельствует о том, что скорость процесса лимитируется диффузией через оксидный слой [13]. Этот процесс может быть описан с помощью предложенной Вагнером теория высокотемпературного окисления [41], согласно которой объемная диффузия реагирующих ионов либо соответствующих точечных дефектов или перенос электронов через слой оксида определяют скорость всей реакции. Движущей силой реакции является изменение энергии Гиббса, связанное с образованием оксида из элемента и кислорода, в результате чего в окисленном слое возникают градиенты концентрации. При подобной трактовке скорость роста оксидной пленки определяется градиентами концентрации и скоростями диффузии компонентов.

Теория Вагнера применима к окислению материалов на основе нитрида кремния [31], однако процесс осложняется тем, что наряду с твердыми образуются и газообразные продукты окисления; это затрудняет количественную оценку и трактовку полученных результатов. Применение теории Вагнера с определенными допущениями [42] позволило предсказать, что окисление, приводящее к образованию монооксида кремния по реакциям (3) и (4), может происходить, например, при 1300°, только если давление кислорода составляет менее 80 Па [31]. Области «активного» окисления Si_3N_4 , когда образуются только газообразные вещества, и «пассивного» окисления, когда образуются твердые продукты, показаны на рис. 3 [43] (первая лежит ниже, а вторая выше прямой). Существуют различные мнения о том, что является лимитирующим фактором процесса окисления в случае образования твердых продуктов: диффузия кислорода к границе раздела $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ [44], диффузия азота к границе раздела $\text{SiO}_2/\text{среда}$ [45] или добавок и примесей из внутренних слоев по направлению к поверхности образца [46].

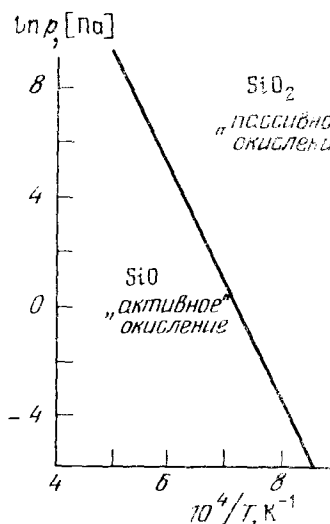


Рис. 3. Зависимость парциальных давлений кислорода, при которых происходит переход от «активного» к «пассивному» окислению от температуры процесса [43]

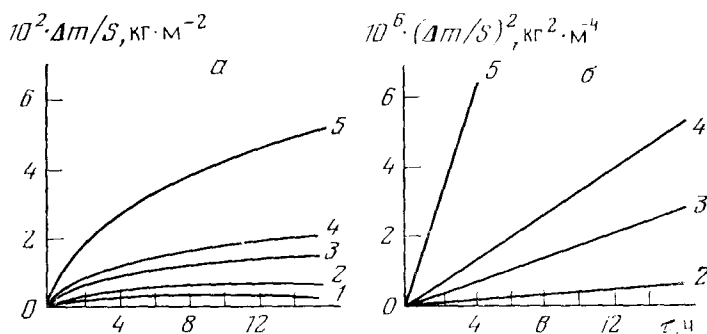


Рис. 2. Кинетические кривые окисления горячепрессованного материала HS-130 фирмы «Norton» в среде кислорода, построенные в координатах $\Delta m/S - \tau$ (a) и $(\Delta m/S)^2 - \tau$ (б) [31], при температурах (°C): 1—1090, 2—1205, 3—1260, 4—1315, 5—1370

Таблица 1

Кажущиеся энергии активации (E) окисления различных материалов и энергия активации диффузии кислорода в диоксиде кремния

Материал	Среда	T , °C	E , кДж/моль	Ссылки
Порошок β - Si_3N_4	воздух	1000—1100	280	[30]
Порошок β - Si_3N_4	воздух	1200—1500	390	[30]
Порошок Si_3N_4	сухой воздух	1065—1340	285	[47]
Порошок Si_3N_4	сухой кислород	1065—1340	255	[47]
Порошок α - Si_3N_4	воздух	1150—1230	294	[48]
Реакционноспеченный Si_3N_4	воздух	1100—1200	130	[49]
Реакционноспеченный Si_3N_4	воздух	<1100	320	[49]
Горячепрессованный $\text{Si}_3\text{N}_4 + 1\%$ MgO	сухой кислород	1000—1400	255	[31]
Горячепрессованный $\text{Si}_3\text{N}_4 + 1\%$ MgO	влажный кислород	1200—1400	375	[50]
Горячепрессованный $\text{Si}_3\text{N}_4 +$ $+ \text{CeO}_2 + \text{SiO}_2$	воздух	1100—1370	350	[51]
Горячепрессованный $\text{Si}_3\text{N}_4 +$ $+ 8\% \text{Y}_2\text{O}_3 + 1\% \text{MgO}$	воздух	<1150	120	[46]
Горячепрессованный $\text{Si}_3\text{N}_4 +$ $+ 8\% \text{Y}_2\text{O}_3 + 1\% \text{MgO}$	воздух	1150—1350	580	[46]
Горячепрессованный $\text{Si}_3\text{N}_4 +$ $+ 8\% \text{Y}_2\text{O}_3 + 1\% \text{MgO}$	воздух	>1350	960	[46]
Горячепрессованный $\text{Si}_{2.6}\text{Be}_{0.1}\text{N}_{3.8}\text{O}_{0.2}$	воздух	1400—1500	700	[52]
Пиролитический Si_3N_4 (кристал- лический)	сухой кислород	1550—1650	390	[53]
Пиролитический Si_3N_4 (аморфный)	сухой кислород	1550—1650	460	[53]
Порошок SiC	сухой кислород	1200—1500	277	[54]
Диффузия кислорода в плавлен- ном SiO_2	—	925—1225	298	[55]

Из табл. 1 видно, что кажущаяся энергия активации окисления большинства видов порошков и компактных материалов на основе Si_3N_4 не очень сильно отличается от 300 кДж/моль, т. е. близка к энергии активации диффузии кислорода в диоксиде кремния. Это позволяет предположить, что основной вклад в энергию активации вносит диффузия кислорода через оксидный слой и именно она является лимитирующей стадией процесса. Энергия активации окисления карбида кремния также близка к 300 кДж/моль (см. табл. 1), так как и в этом случае скорость процесса лимитируется диффузией кислорода через слой SiO_2 . В то же время для некоторых материалов наблюдаются значительные отклонения значений E как в большую, так и в меньшую сторону. По-видимому, в этих случаях на механизм окисления оказывают существенное влияние и другие факторы, такие как диффузия добавок и примесей, превращения в оксидном слое и т. д.

Во всех работах, кроме [30], величину кажущейся энергии активации E определяли с помощью уравнения Аррениуса на основе параболических кинетических кривых процесса окисления, полученных в изотермических условиях:

$$K_{\text{пар}} = A \cdot e^{-E/RT}$$

где A — предэкспоненциальный множитель, R — универсальная газовая постоянная, T — температура. В [30] величину E находили по результатам испытаний в неизотермических условиях при различных скоростях нагрева по уравнению

$$E = 2,19R \frac{d(\lg \beta)}{d(1/T_n)}$$

где β — скорость нагрева, T_n — температура пика на соответствующей кривой дифференциального термического анализа.

В тех случаях, когда в процессе окисления происходит непрерывное изменение площади реакционной поверхности в результате заполнения

пор образующейся оксидной фазой, может выполняться также логарифмический закон изменения массы образцов во времени [56]:

$$x = K_{\log} \lg \tau + C_{\log}$$

где K_{\log} — логарифмическая константа скорости, C_{\log} — постоянная. По мнению авторов [57], для описания кинетики окисления пористого реакционноспеченного нитрида кремния может быть использовано уравнение Эванса для случая само-блокирующихся пор:

$$x = x_{\infty} (1 - e^{-K\tau})$$

где x_{∞} — окончательное приращение массы, соответствующее горизонтальному участку на кинетической кривой, K — константа, величина которой зависит от времени, необходимого для достижения этого участка. Предлагалось использовать и некоторые другие известные уравнения. Однако, как показывает анализ, кинетические кривые изотермического окисления пористых материалов (рис. 4) не могут быть точно описаны каким-либо одним из этих уравнений во всем рассматриваемом интервале температур (800–1500°) и на протяжении всего времени выдержки. Это связано с изменением механизма процесса и характера заполнения пор с увеличением температуры и времени окисления.

Таким образом, в зависимости от условий протекания процесса (температуры, давления и других факторов) и добавок, введенных в керамику, механизм окисления может изменяться, что вызывает также изменение состава продуктов окисления и характера кинетических кривых.

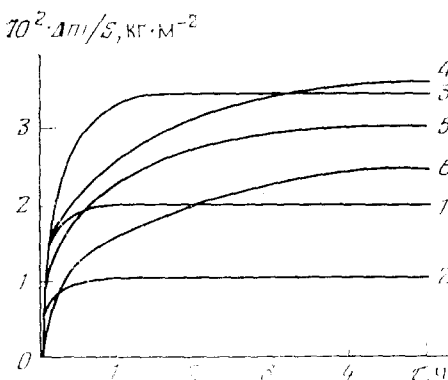


Рис. 4. Кинетические кривые окисления реакционноспеченного материала ПҚҚҚМ-80 в среде воздуха [56] при температурах (°C): 1—1450, 2—1350, 3—110°, 4—1000, 5—900, 6—800

III. СОСТАВ И СТРУКТУРА ОКСИДНОГО СЛОЯ

Как было показано в предыдущей главе, окисление нитридкремниевых материалов в кислородсодержащих средах при относительно высоком парциальном давлении кислорода (см. рис. 3) начинается при температурах выше 700° и приводит к образованию на поверхности образцов слоя диоксида кремния.

При температурах до 1065° диоксид кремния образуется в аморфном состоянии. При более высоких температурах, по мнению многих исследователей [58, 59 и др.], происходит также образование кристобалита. В работе [56] и кристобалит, и аморфный SiO_2 были обнаружены во всем температурном интервале от 800 до 1450°, однако их количественное соотношение в оксидном слое менялось в зависимости от температуры окисления. Появление кристобалита наблюдалось и при окислении оксинитрида кремния [60]. При окислении различных материалов было обнаружено образование при температурах выше 1125° тридимита [47], а выше 1385° — кварца [46]. Данных об обнаружении других модификаций SiO_2 в литературе не приводится.

Из [61] известно, что фазовые превращения в диоксиде кремния существенно зависят от температуры, скорости охлаждения и наличия примесей. По-видимому, именно эти факторы определяют, находится ли образовавшийся при окислении диоксид кремния в аморфном состоянии или в виде одной из своих кристаллических форм. Наряду с диоксидом кремния в поверхностном слое образцов, окисленных в засыпке из Si_3N_4 и других порошков, активно поглощающих кислород, может присутствовать также оксинитрид [62]. Образование $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ было также обнаружено при окислении реакционноспеченного нитрида кремния при

1500° в закрытом сосуде, изготовленном из керамики на основе нитрида кремния [56]. В трубчатой печи со свободным доступом воздуха зафиксировать образование оксинитрида не удалось. Следовательно, он образуется только при недостатке кислорода. При избытке кислорода обычно наблюдается образование SiO_2 .

Есть сведения, что при температурах до 900° в воздухе может происходить также образование на поверхности образца твердого монооксида кремния в виде фазы коричневого цвета с вкраплениями ярко-красных кристаллов [24]. Однако другими исследованиями это не подтверждается [35, 40, 56 и др.]. Достоверных сведений об образовании между слоями SiO_2 и Si_3N_4 промежуточных слоев, состоящих из низших оксидов или оксинитрида, как это имеет место при окислении многих металлов [13] и металлоподобных тугоплавких соединений [24], не имеется.

В поверхностном оксидном слое всегда присутствуют примеси, обладающие высоким сродством к кислороду, причем в количествах, значительно превышающих их среднюю концентрацию в объеме материала. Так, по данным [31], после окисления образца состава $\text{Si}_3\text{N}_4 + 1\% \text{MgO}$ при 1400° в сухом кислороде защитная пленка состоит в основном из энстатита MgSiO_3 . Авторы работы [58] сообщают о наличии в поверхностном слое до 40% кальция при содержании его в исходном материале менее 1%. Миграция кальция, магния и других примесных элементов к поверхности образца приводит к образованию силикатной фазы, температура размягчения которой находится в интервале 1100–1300° [38, 63]. Образование легкоплавкой силикатной фазы, с одной стороны, имеет положительное значение, так как приводит к залечиванию трещин, пор и других дефектов [64] и к более равномерному распределению продуктов окисления на поверхности образца. С другой стороны, диффузия через жидкий слой происходит легче, что способствует увеличению скорости окисления. При образовании жидкой фазы на границах зерен происходит очень резкое падение прочности материала [65].

Растворение Si_3N_4 в жидкой оксидной фазе способствует увеличению ее вязкости и образованию на поверхности образцов стекловидного покрытия [38]. Добавки оксидов редкоземельных элементов, а также присутствие паров воды в реакционной атмосфере, наоборот, благоприятствуют кристаллизации оксидного слоя [50].

IV. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛОВ НА ИХ СТОЙКОСТЬ К ОКИСЛЕНИЮ

1. Влияние фазового состава

Для нитрида кремния установлено существование двух полиморфных модификаций, близких по структуре и отличающихся лишь порядком чередования тетраэдрических элементов в направлении оси c [22]. Обычно при азотировании кремния образуются обе модификации: $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ преимущественно образуется при температурах 1200–1400°, а $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ — выше 1450°. При нагревании до 1450–1500° происходит медленный необратимый переход α -фазы в β -фазу [21]. Практически все промышленные образцы порошков нитрида кремния представляют собой смесь α - и β -модификаций [66, 67]. В то же время горячепрессованные и спеченные материалы, получаемые при $\sim 1700^\circ$ и выше, обычно не содержат $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. Его присутствие возможно лишь в реакционноспеченных материалах.

Исследование порошков с различным содержанием α - и $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ [24] показало, что при прочих равных условиях склонность к окислению больше выражена у тех из них, которые состоят в основном из $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$. С повышением давления кислорода начальная скорость процесса увеличивается, что позволило сделать вывод о возможной адсорбции молекулярного кислорода. При определенных температурах и парциальных давлениях кислорода образуется твердый раствор O_2 в $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ [24]. С ростом температуры окисления содержание $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ в образцах реак-

ционноспеченного Si_3N_4 также уменьшается [28]. Это происходит, по-видимому, за счет предпочтительного окисления α -фазы. Меньшая стойкость к окислению α - Si_3N_4 может быть связана с его нестабильностью при высоких температурах. Перестройка кристаллической решетки α - Si_3N_4 облегчает присоединение атомов кислорода и окисление материала.

При осаждении из газовой фазы наряду с кристаллическим может образовываться аморфный нитрид кремния [12, 53], который обладает более высокой стойкостью к окислению, чем кристаллические модификации [53].

2. Влияние пористости

Окисление образцов горячепрессованного Si_3N_4 , обладающих плотностью, близкой к теоретической, происходит в основном на поверхности. Формирующийся поверхностный оксидный слой, в зависимости от температуры окисления, химического состава материала и окислительной среды, может быть пористым и плотным, кристаллическим или аморфным [31, 68–71]. Типичные кинетические кривые окисления плотного горячепрессованного Si_3N_4 [31], подчиняющиеся параболической временной зависимости, представлены на рис. 2.

Окисление образцов реакционноспеченного нитрида кремния, имеющих обычно пористость 15–30% [72–75], происходит по всему объему (соответствующие кинетические кривые приведены на рис. 4). Скорость окисления пористых образцов по сравнению с плотными материалами значительно выше. Особенно сильно это проявляется в области относительно низких температур (ср. рис. 2 и 4). В результате окисления реакционноспеченного Si_3N_4 с плотностью 2270 кг/м³ при 1040° в течение 200 ч в образце накапливается 28% SiO_2 , в то время как его содержание в исходном материале (в качестве примеси по границам зерен) не превышало 4% [72].

По данным работы [76], зависимость скорости окисления от пористости носит линейный характер и выражается уравнением:

$$\Delta m = kS_0 + 3kf(1-\rho)/\bar{R}$$

где Δm — увеличение массы, S_0 — геометрическая поверхность образца, f — доля открытых пор (от общей пористости), \bar{R} — средний радиус пор, ρ — относительная плотность материала, k — коэффициент. Из этого уравнения видно, что важную роль играет не только общая доля открытых пор, но и радиус пор (см. также рис. 5). В [77] высказано предположение, что основное влияние на стойкость по отношению к окислению в действительности оказывает не радиус пор, а радиус соединяющих их каналов. Заполнение этих каналов оксидной фазой, имеющей больший объем, чем исходный Si_3N_4 , приводит к замедлению внутреннего окисления материала. Поэтому для материалов с меньшим средним радиусом пор (или же соединяющих крупные поры каналов) образование защитного слоя на поверхности образцов происходит быстрее при меньшей степени окисления (рис. 5).

Активное окисление образца по всему объему происходит в условиях, когда на его поверхности существует твердый оксидный слой. Этому соответствуют кривые 4–6 на рис. 4. При плавлении оксидной фазы (см. гл. III) на поверхности образцов через некоторый промежуток вре-

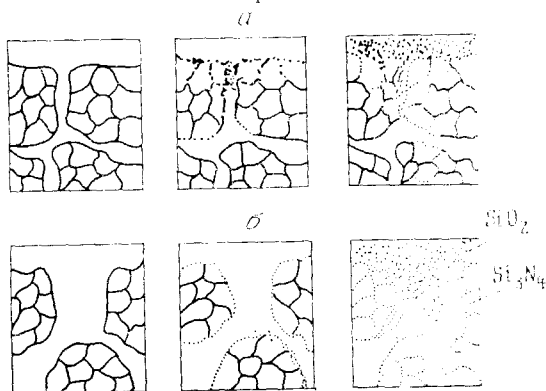


Рис. 5. Модель окисления реакционноспеченного нитрида кремния с мелкими (а) и крупными (б) порами в условиях образования твердого оксидного слоя

мени формируется вязкая защитная пленка, затягивающая все открытые поры. Это вызывает изменение характера кинетических кривых при повышении температуры окисления (кривые 1—3 на рис. 4).

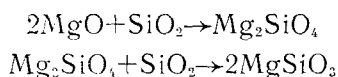
Отметим, что при окислении пористого материала его плотность возрастает [78], а пористость уменьшается, в то время как при окислении горячепрессованного Si_3N_4 происходит некоторое уменьшение плотности. Последнее связано с тем, что образующийся диоксид кремния обладает меньшей плотностью, чем Si_3N_4 . При окислении плотного материала слой SiO_2 образуется только на поверхности, тогда как при окислении пористого образца на поверхностный слой приходится всего лишь ~25% образующегося диоксида кремния [59], и незначительное изменение объема образца сопровождается довольно большим изменением его массы.

Процесс окисления даже при температурах ниже 1000° приводит к постепенному затягиванию пор (рис. 6) и, через некоторое время, к образованию на поверхности образца защитной пленки кремнезема, что практически прекращает доступ кислорода во внутренние слои материала. В этих условиях лимитирующей стадией процесса становится диффузия кислорода через слой оксида. В дальнейшем процесс протекает как при окислении непористого горячепрессованного материала.

Спеченные материалы, имеющие пористость ~10% [79], по своей плотности и поведению при окислении занимают промежуточное положение между горячепрессованными и реакционноспеченными материалами. Материалы, полученные осаждением из газовой фазы, обладают высокой плотностью. По своим свойствам они ближе к горячепрессованным материалам [53] и часто даже превосходят их по механическим свойствам и по стойкости к окислению.

3. Влияние добавок и примесей

Практически все материалы на основе нитрида кремния содержат добавки, активирующие спекание: MgO [80, 81], Al_2O_3 [82], Y_2O_3 [83], BeO [52], CeO_2 [51], ZrO_2 [58] и другие. В качестве добавки наиболее широко применяют оксид магния. Наилучшее уплотнение при этом достигается при образовании между зернами вторичной фазы состава MgSiN_2 — Mg_2SiO_4 [80]. После окисления таких материалов в поверхностном слое обнаруживаются энстатит MgSiO_3 и форстерит Mg_2SiO_4 [79], образующиеся в результате реакций:



С увеличением количества вводимого MgO скорость окисления возрастает. Это вызвано тем, что образующаяся на границах зерен магнезиально-силикатная стекловидная фаза размягчается при температурах выше 1100° , а с увеличением содержания в ней магния ее вязкость и температура плавления понижаются [84].

Повысить стойкость материалов указанного типа к окислению можно, добавляя в них, помимо оксида магния, диоксид циркония [58]. Горячепрессованный материал, содержащий 1% MgO и 2% ZrO_2 , проявляет значительно большую стойкость к высокотемпературному окислению, чем тот же материал без диоксида циркония. Считают [58], что добавка ZrO_2 замедляет диффузию кислорода через оксидную пленку и перенос ионов магния к поверхности образца. Материалы, содержащие в качестве добавки ZrO_2 или ZrC , характеризуются высокой стойкостью при температурах до 1500° .

Добавка оксида иттрия позволяет получить кристаллическую, а не стекловидную, как в случае применения MgO , фазу на границе между зернами, и повысить высокотемпературную прочность материалов [83]. Кремний-иттриевые оксинитриды, образующиеся за счет взаимодействия Y_2O_3 с Si_3N_4 и SiO_2 , который всегда имеется на поверхности зерен нитрида кремния, детально изучены в работе [85]. Рекомендовано под-

бирать технологию производства так, чтобы вторичная фаза состояла из $Y_4Si_2O_7N_2$. Этому способствуют добавки оксидов алюминия и магния. Такой материал обладает наибольшей стойкостью к окислению. По другим сведениям [39], очень хорошей стойкостью к окислению обладает материал системы $Si_3N_4 - Y_2Si_2O_7 - Si_2ON_2$.

Оксид церия оказывает примерно такое же влияние на свойства материалов, как и оксид иттрия [51]. Материалы с добавками CeO и Y_2O_3 обладают высокой стойкостью к окислению при $1300-1400^\circ$ [86]. В интервале температур $900-1200^\circ$ образующаяся на поверхности образцов кристаллическая оксидная пленка не обладает защитными свойствами, что приводит к интенсивному окислению материалов и ухудшению их механических свойств [40]. Авторы [39, 40] предложили называть температуру, разделяющую эти две области, критической (T_c). Выше T_c оксидный слой является плотным и обладает высокими защитными свойствами; кинетика окисления подчиняется параболическому закону, причем скорость окисления падает с уменьшением содержания добавки. Ниже T_c поверхностный слой содержит связанные поры и, следовательно, имеет низкие защитные свойства; кинетика окисления близка к линейной. Для изученных в [40] материалов системы $Si_3N_4 - Y_2O_3$ T_c составляет $1200-1250^\circ$. При температуре ниже T_c максимальная скорость окисления достигается при 1000° .

Для образования непористого оксидного слоя необходимо наличие в составе материала соединений, понижающих температуру ликвидуса межзеренной фазы. Одним из таких соединений является Al_2O_3 . Добавка 2% оксида алюминия замедляет кристаллизацию межзеренной фазы, способствуя образованию стекла, и понижает T_c на 200° [40]. Такой материал сохраняет приемлемую прочность лишь до 1200° , однако, в отличие от материалов с добавкой только Y_2O_3 , проявляет хорошую стойкость к окислению при 1000° , так как эта температура лишь немного ниже его T_c . Горячепрессованный материал, состоящий из 93% Si_3N_4 , 5% Y_2O_3 и 2% Al_2O_3 , показал хорошую стойкость при испытаниях на долговременное окисление (до 30 сут) при 1200° [69]. Есть сообщение о создании горячепрессованного материала с добавкой 8% Y_2O_3 , свойства которого не ухудшаются при $1000-1200^\circ$ [68]. Отметим также, что при добавке к нитриду кремния оксида алюминия образуются так называемые спалтоны [87, 88], представляющие собой твердый раствор с решеткой $\beta-Si_3N_4$, в которой часть атомов кремния заменена на атомы алюминия, а часть атомов азота — на атомы кислорода. Аналогичные твердые растворы образуются при введении оксидов бериллия и некоторых других элементов.

Материалы с добавкой оксида бериллия [52, 89] также обладают высокой стойкостью к окислению. Сообщается, что горячепрессованный материал состава $Si_{2.5}Be_{0.1}N_{3.8}O_{0.2}$ обладает значительно большей жаростойкостью, чем выпускаемые промышленные материалы [52]. Энергия активации окисления этого материала почти в два раза выше, чем для большинства других нитридокремневых образцов (см. табл. 1).

При размоле исходных порошков в них обычно попадают (в виде примесей) железо или карбид вольфрама в зависимости от того, какой материал использовали для изготовления размольных тел и футеровки мельницы. Оксиды железа в количестве до 2,5% иногда специально вводят в реакционноспеченные материалы для облегчения процесса азотирования [90]. После прессования или реакционного спекания эти примеси располагаются в готовом материале по границам зерен либо в исходном состоянии, либо в виде сплавов силицидов или смешанного карбида железа и вольфрама [38, 90]. При высоком содержании кислорода они окисляются и растворяются в межзеренной фазе, понижая ее температуру плавления. Это приводит к образованию при высоких температурах в поверхностных слоях жидкой фазы и к ухудшению высокотемпературной прочности [91, 92].

Кроме указанных выше элементов в техническом сырье, применяемом для изготовления большинства материалов, содержатся примеси кальция, магния, алюминия, стронция, никеля, кобальта, марганца, ме-

ди, титана и других элементов в количестве от 1,00 до 0,01% [65, 93]. Присутствие этих элементов в материале приводит к понижению вязкости силикатного стекла. Вязкость снижается тем сильнее, чем больше ионный радиус элемента и чем выше скорость окисления. Материал HS-130 американской фирмы «Norton» (рис. 2), обладает на порядок более высокой стойкостью к окислению, чем аналогичный материал HS-110, в котором содержание примесей на порядок выше [94]. После окисления примеси входят в состав стеклообразной фазы или выделяются в виде различных кристаллических фаз [95].

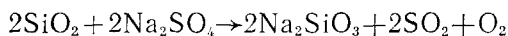
Таким образом, добавки и примеси, понижающие температуру плавления оксидной фазы, могут играть положительную роль, способствуя образованию сплошного защитного слоя уже при температурах $\sim 1000^\circ$. В то же время при более высоких температурах они приводят к резкому увеличению скорости окисления материала. По-видимому, для создания жаростойких материалов необходимо очищать сырье от исходных примесей, а затем вводить строго лимитированное количество определенных добавок, придающих материалу необходимые свойства.

V. КОРРОЗИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ СОЛЕЙ

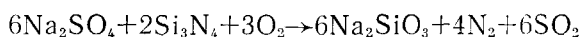
В процессе эксплуатации керамические детали двигателей могут подвергаться воздействию различных солей [7, 96], что приводит к разрушению защитного оксидного слоя [97] и к более активной коррозии материала.

Присутствие солей натрия в поверхностном слое приводит к уменьшению вязкости оксидной фазы и к увеличению скорости окисления образцов [49]. Оксидный слой, образующийся на поверхности образцов, пропитанных перед окислением растворами различных солей натрия, содержит много пор и трещин [98]. Растрескивание поверхностного слоя вызвано различием коэффициентов термического расширения материала и образующегося натриевосиликатного стекла, а большое количество пор — низкой вязкостью последнего.

Есть сведения, что материалы на основе нитрида кремния обладают высокой стойкостью к воздействию расплавов NaCl [98, 99], морской соли [98, 100], смесей LiCl — KCl и LiF — LiCl — KCl [101]; однако они слабо сопротивляются коррозии в расплавах с сильными окислительными свойствами, как например Na_2SO_4 [98], эвтектики Na_2SO_4 — NaCl [99] и Na_2SO_4 — V_2O_5 [102]. Взаимодействие нитрида кремния с сульфатом натрия приводит к образованию силикатов Na_2SiO_3 и $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$. Процессы, протекающие при коррозии в расплаве Na_2SO_4 , можно описать следующим образом. В диапазоне температур 800 – 900° происходит окисление поверхностного слоя материала кислородом воздуха по реакции (1). После плавления соли (при 890°) начинается ее взаимодействие с образовавшимся диоксидом кремния.



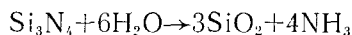
приводящее к его растворению. После растворения слоя SiO_2 соль реагирует с Si_3N_4 :



Необходимо отметить, что нитридкремниевые материалы обладают более высокой стойкостью к воздействию расплава Na_2SO_4 , чем карбидкремниевые [99].

VI. КОРРОЗИЯ В РАЗЛИЧНЫХ ГАЗОВЫХ СРЕДАХ

По данным [18], скорость окисления нитрида кремния во влажном воздухе в два раза больше, чем в сухом. Взаимодействие Si_3N_4 с парами воды приводит к образованию аммиака:



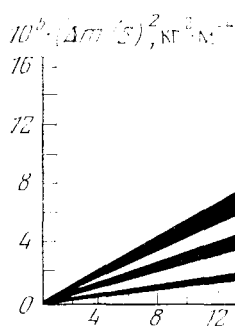


Рис. 6

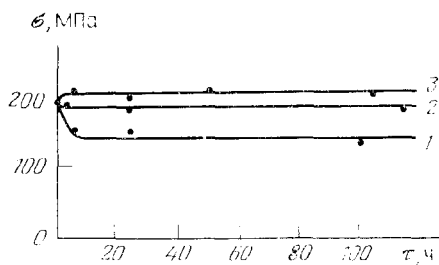


Рис. 7

Рис. 6. Кинетика окисления материала HS-130 при 1400° в различных средах [81]: 1— CO/CO_2 , $p_{\text{общ}}=2 \cdot 10^4$ Па, $p_{\text{O}_2}=10^{-4}-10^{-1}$ Па; 2— O_2 , $p_{\text{общ}}=p_{\text{O}_2}=8 \cdot 10^2-8 \cdot 10^3$ Па; 3— O_2/N_2 , O_2/Ar , $p_{\text{общ}}=8 \cdot 10^4$, $p_{\text{O}_2}=8 \cdot 10^2-8 \cdot 10^4$ Па

Рис. 7. Зависимость предела прочности реакционноспеченного нитрида кремния при 20° от времени выдержки на воздухе [108] при температурах ($^\circ\text{C}$): 1—1400; 2—1200; 3—1000

В то же время в других исследованиях [50] даже масс-спектроскопическим методом не удалось обнаружить аммиак в продуктах реакции Si_3N_4 с влажным воздухом (парциальное давление паров воды составляло $3,3 \times 10^3$ Па). Энергия активации окисления горячепрессованного нитрида кремния во влажном кислороде больше, чем в сухом (см. табл. 1). Это объясняется изменением вязкости оксидной пленки вследствие растворения и диффузии в ней ионов OH^- [50].

Как показано в [81], при высоких температурах нитридкремниевые материалы обладают большей стойкостью в смесях $\text{CO}-\text{CO}_2$, содержащих кислород, при парциальном давлении $10^{-4}-10^{-1}$ Па, чем в атмосфере кислорода или на воздухе. На рис. 6 темным цветом отмечены области, в пределах которых располагаются кинетические кривые окисления горячепрессованного нитрида кремния в среде кислорода, $\text{CO}-\text{CO}_2$ и смесях кислорода с аргоном и азотом. При давлении кислорода в смеси $\text{CO}-\text{CO}_2$, равном 1,33 Па, наблюдалась даже потеря массы, связанная с образованием газообразного монооксида кремния. Скорость окисления Si_3N_4 не зависит от парциального давления азота и газовой смеси [31]. Водород также не оказывает никакого воздействия на нитрид кремния [18]. Прокаливание порошка Si_3N_4 в точке хлора в течение 1 ч при 1200° приводит к увеличению массы на 1% [18].

Нитридкремниевая керамика обладает высокой стойкостью к коррозии под действием продуктов сгорания высококачественного топлива [102]. Однако если в состав этих продуктов входят натрий и ванадий даже в количестве 0,005%, наблюдается очень сильная коррозия материала. За 225 ч при температуре $900-1100^\circ$ на поверхности образцов реакционноспеченного нитрида кремния образуется оксидный слой толщиной ~ 1 мм, в состав которого входит до 75% SiO_2 , 7% V_2O_5 и 8% Na_2O [102].

Несмотря на ограниченное количество имеющихся данных, можно сделать вывод, что нитридкремниевые материалы весьма успешно работают в атмосфере сухих азота, водорода, хлора, оксидов углерода, а также продуктов сгорания топлива при температурах выше 1000° . Однако необходимо избегать присутствия в рабочей атмосфере влаги и таких элементов как натрий, ванадий и т. д., приводящих к видоизменению защитного оксидного слоя на поверхности материала и увеличению скорости коррозии.

VII. ВЛИЯНИЕ ОКИСЛЕНИЯ НА СВОЙСТВА МАТЕРИАЛОВ

Окисление оказывает значительное влияние на большинство физико-механических свойств материала. Особенно большую роль играет внутреннее окисление пористых материалов, однако при больших степенях

окисления заметно изменяются свойства даже плотных горячепрессованных материалов. Таким образом, при использовании как реакционноспеченного, так и горячепрессованного нитрида кремния в окислительной среде при высоких температурах нельзя пренебрегать влиянием окисления и необходимо учитывать его при прогнозировании свойств материалов.

Происходящее при окислении увеличение содержания SiO_2 в материале приводит к увеличению коэффициента термического расширения [57]. Из-за увеличения объема при превращении Si_3N_4 в SiO_2 и из-за различия коэффициентов термического расширения материала и оксидной фазы возникают сжимающие напряжения в поверхностных слоях образцов; это способствует упрочнению материала. Однако при слишком высоких напряжениях происходит растрескивание поверхностного слоя и свойства материала ухудшаются [103]. Сжимающие напряжения возникают в поверхностном слое при окислении горячепрессованного материала с добавкой ZrO_2 уже при температурах 600–800° [104]. Это связано с тем, что он содержит вторичную фазу состава $\text{ZrO}_{2-2x}\text{N}_{4x/3}$ ($0,25 \leq x \leq 0,43$), которая при температурах выше 500° окисляется с образованием моноклинного ZrO_2 ; при этом происходит увеличение объема на 45%. При температурах протекания процесса ни Si_3N_4 , ни $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ еще не окисляются. Так как материал плотный, окисление вторичной фазы происходит только на поверхности. Возникающие сжимающие напряжения увеличивают прочность, препятствуя возникновению трещин в поверхностном слое.

В литературе имеются противоречивые данные о влиянии окисления на прочность материалов. По данным одних исследователей [72, 105], окисление приводит к понижению предела прочности на изгиб, причем с увеличением времени выдержки прочность уменьшается сильнее. По другим данным [106, 107], окисление приводит к увеличению прочности образцов вследствие залечивания поверхностных дефектов. Авторы [107] сообщают, что хотя окисление и увеличивает прочность материала в начальный период, увеличение времени выдержки при 1200° до 100 ч способствует падению прочности горячепрессованного Si_3N_4 в результате травления границ зерен и образования вдоль границ канавок, которые служат концентраторами напряжений и могут перерастать в трещины при приложении нагрузки. В то же время имеются сведения [108, 109], что увеличение времени выдержки от 5 до 100 ч не приводит к изменению прочности реакционносвязанного нитрида кремния, независимо от температуры испытания (рис. 7). Выдерживание образцов реакционносвязанного Si_3N_4 на воздухе в течение 24 ч при 1400° приводит к повышению его высокотемпературной прочности [26].

В работе [105] исследована прочность на изгиб реакционносвязанного и горячепрессованного образцов нитрида кремния после окисления при 1370° под нагрузкой и без нагрузки. При окислении без нагрузки прочность реакционноспеченного материала возрастала, а горячепрессованного — падала из-за роста зерен нитрида.

Все приведенные выше данные относились к пределу прочности, определяемому при испытаниях на изгиб. В [110] показано, что вызванные окислением изменения поверхности образцов вследствие неоднородного распределения напряжений сильнее сказываются при изгибе, чем при растяжении.

По данным фирмы «AiResearch Manufacturing Co» выдерживание в течение 50 ч на воздухе при 980° приводит к увеличению прочности горячепрессованного нитрида кремния. Такой обработке подвергаются выпускаемые фирмой лопатки роторов турбин. Для реакционноспеченных материалов применяется обработка в течение 2 ч при 1400° или 1 ч при 1460° с последующим медленным охлаждением в печи до комнатной температуры.

Внутреннее окисление приводит к резкому ухудшению сопротивляемости материала по отношению к ползучести [77]. Материалы на основе Si_3N_4 проявляют хорошую сопротивляемость ползучести при высоких температурах в защитных и восстановительных средах. Однако при

нагревании на воздухе или в среде кислорода из-за окисления материала по границам зерен образуется силикатная фаза, что приводит к увеличению ползучести.

В работах [111—115] проанализировано влияние различных изменений, происходящих в структуре материалов в процессе окисления, на их механические свойства при комнатной и высокой температурах. Показано, что одни из процессов, происходящих при окислении, приводят к увеличению прочности, трещиностойкости и стойкости к ползучести (залечивание дефектов, удаление примесей из внутренних слоев материала и т. д.), а другие вызывают ухудшение механических свойств (растрескивание оксидного слоя, травление границ зерен и т. д.) [113]. Подбирая определенный режим окисления в зависимости от структуры и состава материала, можно добиться увеличения его прочности и других механических характеристик. Сильное окисление материала приводит к ухудшению механических характеристик; это обычно наблюдается при окислении пористых образцов или при окислении в условиях, когда образующийся оксидный слой не обладает защитными свойствами. Поэтому необходимо защищать материалы от активного окисления.

VIII. ВОЗДЕЙСТВИЕ СОЛЕЙ НА ПРОЧНОСТЬ И ТРЕЩИНОСТОЙКОСТЬ КЕРАМИКИ

Окисление в присутствии солей натрия приводит к снижению пределов прочности и критических коэффициентов интенсивности напряжений (табл. 2) как при комнатной температуре, так и при 1200° [98].

Таблица 2

Влияние солей на прочность и трещиностойкость реакционноспеченного материала НКККМ-81 [98]

Вид обработки	T=20°		T=1200°	
	$\sigma_{из}$, МПа	K_{Ic} , МН·м ^{-3/2}	$\sigma_{из}$, МПа	K_{Ic} , МН·м ^{-3/2}
Без обработки	207	3,21	177	3,19
Коррозия в расплаве NaCl при 950° (1 ч)	195	3,14	128	2,83
Окисление при 1200° (15 мин) в присутствии NaCl	163	—	131	2,71
Окисление при 1200° (15 мин) в присутствии морской соли	157	—	110	2,57
Окисление при 1200° (15 мин), в присутствии Na ₂ SO ₄	177	—	93	2,38

Обозначения: T — температура, при которой проводились испытания; $\sigma_{из}$ — прочность на изгиб; K_{Ic} — критический коэффициент интенсивности напряжений.

Уменьшение прочности при высоких температурах вызвано образованием в поверхностных слоях материала жидкой силикатной фазы, а при комнатной температуре — растрескиванием оксидного слоя (см. гл. V). Чем выше температура скисления, тем меньше предел прочности образцов при комнатной температуре.

Из табл. 2 видно, что коррозия в расплавах морской соли, хлорида натрия и эвтектики NaCl—Na₂SO₄ приводит к ухудшению всех механических характеристик материалов при любых температурах испытаний [98, 116, 117]. Однако увеличение времени выдержки в расплаве NaCl от 1 до 5 ч не приводит к дальнейшему уменьшению прочности [98]. Расплавы солей, оказывающие более сильное коррозионное воздействие на материал, вызывают сильное падение прочности. Это связано с образованием дефектов в поверхностном слое образцов вследствие коррозионного разрушения границ зерен и отдельных фазовых составляющих материала [98, 116].

Несмотря на то, что коррозия под действием солей приводит к существенной деградации свойств нитридокремниевых материалов, в литературе имеется весьма мало сведений о способах защиты от «солевой» коррозии.

IX. КОРРОЗИЯ ПОД НАПРЯЖЕНИЕМ

Хорошо известно, что одновременное воздействие коррозионной среды и механических нагрузок на металлы [118], стекла [119], молекулярные кристаллы [120], стеклопластики [121] и другие материалы приводит к так называемой коррозии под напряжением или к коррозионному растрескиванию. В связи с тем, что применение керамики в качестве конструкционного материала в настоящее время делает только первые шаги, процесс коррозии под напряжением нитридокремниевой керамики изучен слабо.

Авторы [122] считают, что материалы на основе Si_3N_4 не подвержены коррозии под напряжением. Этот вывод сделан на основании следующих факторов: 1) энергия тепловой активации процесса гораздо больше энергии, типичной для химической реакции; 2) попытки стимулировать рост трещины при температуре окружающей среды в присутствии коррозионных агентов оказались неудачными; 3) при исследовании коррозии под напряжением при высоких температурах обнаружена тенденция к смыканию искусственно созданных трещин. В то же время сообщается [123, 124], что реакционноспеченный и горячепрессованный нитриды кремния чувствительны к коррозии под действием напряжений во влажном воздухе, парах воды и водных средах при температурах до 300° . При этом чем ниже pH среды, тем меньше предел прочности образцов. Авторы [123] считают, что коррозия под напряжением нитридокремниевых материалов вызвана ионным обменом между средой и стеклообразной межзеренной фазой. Учитывая, что практически все материалы на основе Si_3N_4 содержат вторичную стеклообразную фазу, они должны быть чувствительны к коррозии под напряжением в той же степени, что и стекла, и процесс их разрушения может быть описан разработанной для стекол теорией Чарльза и Хиллига [125].

Влиянием внешней среды может быть также вызвана наблюдаемая при испытаниях на статическую усталость нитридокремниевых материалов зависимость времени до разрушения от величины приложенной нагрузки [126, 127]. При испытаниях реакционноспеченной керамики на основе нитрида кремния в воздухе при температурах, близких к 800° , обнаружено существенное ухудшение прочностных свойств, зависящее от времени выдержки под нагрузкой. При этом не только химическое взаимодействие со средой оказывало влияние на механические свойства, но и механические напряжения влияли на процесс окисления. Количество кристобалита в образцах после испытаний увеличивалось с ростом приложенной нагрузки [128]. Однако имеющаяся в настоящее время информация не позволяет с уверенностью судить о механизме разрушения нитридокремниевой керамики под действием механических напряжений в коррозионной среде.

X. ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ ОТ ОКИСЛЕНИЯ

В литературе есть сведения о различных способах защиты от окисления. Основным методом защиты керамики является нанесение на ее поверхность покрытий из нитридов карбидов или оксидов [129—131]. Нитрид и карбид кремния, полученные осаждением из газовой фазы, обладают очень высокой стойкостью к окислению. Надежно защитить материалы могут также оксидные покрытия. Оптимальная работоспособность изделий с покрытиями достигается при нанесении нитрида кремния, так как в этом случае обеспечивается хорошее сцепление с подложкой и уменьшается возможность отслаивания или растрескивания покрытия при нагревании из-за различия температурных коэффициентов линейного расширения подложки и покрытия [25]. Основными

методами нанесения покрытий являются осаждение из газовой фазы [129, 130] и плазменное напыление [131, 132].

Для получения защитных покрытий из нитрида кремния широко применяют реакции взаимодействия галогенидов кремния или силана с аммиаком. При использовании метода пиролитического осаждения с контролируемым зародышеобразованием [133] удается получить мелкозернистые покрытия, состоящие из равноосных кристаллов. Нанесение на поверхность образцов реакционноспеченного нитрида кремния мелкозернистого покрытия толщиной 0,05 мм с размером зерен 1—10 мкм повышает стойкость материала к окислению при циклическом нагреве до 1200° на два порядка [133]. Чтобы обеспечить керамике наряду с коррозионной стойкостью какие-либо другие особые свойства (эрозионную стойкость, твердость и др.), можно нанести также композиционные покрытия с матрицей из аморфного Si_3N_4 и включениями TiN , BN и других соединений [134].

Для получения покрытий из карбида кремния применяют метод газофазного синтеза SiC из летучих галогенидов кремния и углеводородов [135]. В [75, 136] предложено наносить на поверхность материала покрытия из пиролитического карбида кремния путем разложения трихлорметилсилана в трубчатой печи при 920°. Материал с пористостью 25%, покрытый слоем SiC , имел абсолютное сопротивление ползучести при 1200°, что свидетельствует об отсутствии внутреннего окисления. Можно также наносить покрытия из диборидов титана и циркония, нитрида алюминия [133].

Хорошие результаты достигнуты при пропитке образцов с пористостью 28% жидким кремнием в атмосфере азота [137]. На поверхности образцов после такой обработки образовывался плотный защитный слой толщиной 40—100 мкм. Интересно отметить, что этот слой состоял исключительно из $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$, как известно, весьма стойкого к окислению, в то время как его содержание в образце не превышало 4%. Приращение массы образцов с толщиной покрытия 45 мкм при окислении их в интервале температур 800—1400° на порядок ниже, чем для незащищенных образцов. Для образцов с толщиной пленки 100 мкм приращение массы практически не наблюдалось до 1400°. Они обладали высокой стойкостью к окислению во влажном воздухе при 1400°, в то время как незащищенные образцы в аналогичных условиях окислялись на 30%. Однако существуют значительные трудности с применением такого метода защиты на практике. Они связаны с необходимостью тщательной очистки поверхности от кислородосодержащих соединений кремния, так как Si_3N_4 , содержащий на поверхности SiO_2 или $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, не смачивается жидким кремнием.

По сведениям фирмы «Norton», для защиты реакционноспеченных материалов от окисления их можно обрабатывать растворами $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$, ZrOCl_2 , металлоорганическими соединениями циркония, смесью ZrOCl_2 и $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$. После многократной пропитки образцы прокаливают в атмосфере азота; образовавшиеся продукты разложения заполняют поры на поверхности образцов. Прочность материалов после такой обработки не изменяется, но если материалы, в которые введены соединения циркония, подвергнуть 50-часовой выдержке на воздухе при 1230° предел их прочности на изгиб существенно повышается.

Пропитка пористых реакционноспеченных материалов кремнийорганическими соединениями с их последующим пиролизом позволяет увеличить стойкость материалов не только к окислению, но и к коррозии под воздействием солей [138].

Описанные выше процессы не всегда легко осуществимы с технологической точки зрения. Значительно более простым способом защиты является предварительное окисление образцов в определенном режиме. Как уже говорилось, для обеспечения работоспособности материалов необходимо создать условия, благоприятствующие образованию на поверхности изделий (при работе в окислительной среде при высоких температурах), плотного защитного оксидного слоя. Однако в некотором

интервале температур (для большинства материалов это температуры, близкие к 1000°) скорость окисления уже достаточно велика, а защитный слой все же не образуется. Это особенно опасно для пористых материалов, так как может вызвать их сильное внутреннее окисление. Для устранения нежелательных явлений предложено искусственно создавать на поверхности реакционноспеченных материалов плотный оксидный слой, помещая их в нагретую до 1300—1350° печь на непродолжительный срок [56]. Такая термообработка применяется фирмой «AiResearch Manufacturing Co», для защиты материалов от дальнейшего окисления в процессе эксплуатации, с повышением при этом их прочности.

*
*
*

Таким образом, из рассмотренных выше данных видно, что окисление в процессе эксплуатации представляет серьезную опасность для нитридкремниевых материалов, так как может приводить к значительному ухудшению их механических характеристик. В особенности это относится к пористой реакционноспеченной керамике. В то же время знание закономерностей протекания процесса позволяет, при использовании определенного режима окисления, добиться повышения прочности материалов и защитить их от активного окисления в ходе дальнейшей эксплуатации. При этом необходимо учитывать, что описанные в данном обзоре материалы очень сильно различаются по своему поведению в окислительных средах при высоких температурах в зависимости от их состава и структуры.

Несмотря на то, что в литературе, посвященной окислению нитридкремниевой керамики, имеется достаточно много противоречивых сведений, основные закономерности протекания этого процесса уже установлены. В то же время, коррозия под действием солей и в атмосфере продуктов сгорания топлива изучена пока недостаточно. Остается также открытым вопрос о том, при каких условиях керамика на основе нитрида кремния подвергается коррозии под действием напряжений. Для обеспечения работоспособности материалов при высоких температурах в средах, содержащих соли натрия и других металлов, необходимо более глубокое изучение процессов коррозии с применением современных методов физико-химического анализа.

Хотя нитридкремниевые материалы могут подвергаться значительной коррозии в описанных выше средах при температурах выше 1000° и их механические свойства при этом ухудшаются, все же они сохраняют в этих условиях более высокую прочность, чем любые жаропрочные коррозионностойкие металлические сплавы.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Ruh R.*//Proc. Workshop on Ceramics for Advanced Heat Engines. Orlando (USA). 1977. P. 295.
2. *Гнесин Г. Г.*//Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д. И. Менделеева. 1979. Т. 24. С. 234.
3. *Bortz S. A., Larsen D. S.*//SAMPE J. 1981. V. 17. P. 16.
4. Порошковая металлургия. Спеченные и композиционные материалы/Под ред. Шатта В. М.: Металлургия, 1983.
5. *Писаренко Г. С.*//Пробл. прочности. 1984. № 12. С. 3.
6. *Robb S. S.*//Amer. Cer. Soc. Bull. 1983. V. 62. P. 556.
7. *Францевич И. Н., Войтович Р. Ф., Лавренко В. А.* Высокотемпературное окисление металлов и сплавов. Киев. Гостехиздат УССР, 1963.
8. *Katz N. R.*//Mechanical Behaviour of Materials. L.—N. Y.: Pergamon Press. 1979. V. 1. P. 257.
9. *Mah T., Mazdiyashi K. S., Ruh R.*//Amer. Cer. Soc. Bull. 1979. V. 58. P. 840.
10. *Гогоци Ю. Г., Гогоци А. Г., Щербина О. Д.*//Порошковая металлургия. 1986. № 5. С. 40.

11. *Giachello A., Martinengo P. C., Tommasini G.*//Amer. Cer. Soc. Bull. 1980. V. 59. P. 1212.
12. *Гец С. А., Греков Ф. Ф., Зыков А. М., Саввин Г. С.*//Нитриды: методы получения, свойства и области применения. Рига: Зинатне, 1984. Т. 2. С. 37.
13. *Кофстад П.* Высокотемпературное окисление металлов. М.: Мир, 1969.
14. *Никитин В. И.* Расчет жаростойкости металлов. М.: Металлургия, 1976.
15. *Шлуер М. А., Ажогин Ф. Ф., Ефимов Е. А.* Коррозия и защита металлов. М.: Металлургия, 1981.
16. Коррозия. Справочное издание./Под ред. Шрайера Л. Л. М.: Металлургия, 1981.
17. *Войтович Р. Ф., Головкин Э. И.* Высокотемпературное окисление титана и его сплавов. Киев: Наук. думка, 1984.
18. *Кулешов И. М.*//Журн. неорган. химии. 1959. Т. 4. С. 488.
19. *Самсонов Г. В., Виноцкий И. М.* Тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1976.
20. *Самсонов Г. В.* Нитриды. Киев: Наук. думка, 1969.
21. *Самсонов Г. В.* Неметаллические нитриды. М.: Металлургия, 1969.
22. *Самсонов Г. В., Кулик О. П., Полищук В. С.* Получение и методы анализа нитридов. Киев: Наук. думка, 1978.
23. *Войтович Р. Ф., Пугач Э. А.* Окисление тугоплавких соединений. Справочник. М.: Металлургия, 1978.
24. *Войтович Р. Ф.* Окисление карбидов и нитридов. Киев: Наук. думка, 1981.
25. *Андреевский Р. А., Сливак И. И.* Нитрид кремния и материалы на его основе. М.: Металлургия, 1984.
26. *Косолапова Т. Я., Андреева Т. В., Бартицкая Т. С. и др.* Неметаллические тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1985.
27. Тонкая техническая керамика/Под ред. Янагида Х. М.: Металлургия, 1986.
28. *Engel W., Porz F., Thümmel F.*//Ber Deutsch. Keram. Ges. 1975. B. 52. S. 1286.
29. *Lortholary P., Goursat P., Tetard P., Billy M.*//Rev. int. hautes temp. et refract. 1972. T. 9. P. 325.
30. *Лавренко В. А., Гогоци Ю. Г., Шемет В. Ж.*//Изв. АН СССР. Неорган. материалы. 1985. Т. 21. С. 263.
31. *Singhal S. C.*//J. Mater. Sci. 1976. V. 11. P. 500.
32. *Sheehan J. E.*//J. Amer. Cer. Soc. 1982. V. 65. P. 111.
33. *Lin S.-S.*//Ibid. 1975. V. 58. P. 160.
34. *Лавренко В. А., Алексеев А. Ф., Казаков В. К.*//Методы получения, свойства и области применения нитридов. Рига: Зинатне, 1980. С. 105.
35. *Лавренко В. А., Алексеев А. Ф., Казаков В. К., Луговская Е. С.*//Тугоплавкие нитриды. Киев: Наук. думка, 1983. С. 121.
36. *Kruse B. D., Wiltman G., Hausner G.*//Ber. Deutsch. Keram. Ges. 1976. B. 53. S. 349.
37. *Красоткина Н. И.*//Огнеупоры. 1967. Т. 32. № 6. С. 33.
38. *Williams R. O., Tennery V. J.*//J. Mater. Sci. 1979. V. 14. P. 1567.
39. *Smith J. T., Quackenbush C. L.*//Amer. Cer. Soc. Bull. 1980. V. 59. P. 529.
40. *Quackenbush C. L., Smith J. T.*//Ibid. P. 533.
41. *Wagner C.*//Z. Phys. Chem. 1933. B. 218. S. 25.
42. *Wagner C.*//J. Appl. Phys. 1958. V. 29. P. 1295.
43. *Singhal S. G.*//Properties of High Temperature Alloys. Princeton, 1976. P. 697.
44. *Гузман И. Я., Лисов М. Ф., Литвин Ю. Н.*//Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. 1981. Вып. 118. С. 59.
45. *Babini G. N., Bellosi A., Vincenzini P.*//La ceramica. 1981. T. 34. № 3. P. 11.
46. *Babini G. N., Bellosi A., Vincenzini P.*//J. Mater. Sci. 1983. V. 18. P. 231.
47. *Horton R. M.*//J. Amer. Cer. Soc. 1969. V. 52. P. 121.
48. *Mu Kerji J., Nandi A. K.*//Indian J. Technol. 1978. V. 16. P. 419.
49. *Mayer M. I., Riley F. L.*//J. Mater. Sci. 1978. V. 13. P. 1319.
50. *Singhal S. C.*//J. Amer. Cer. Soc. 1976. V. 59. P. 81.
51. *Babini G. M., Bellosi A., Vincenzini P.*//Cer. Int. 1981. № 3. P. 78.
52. *Palm J. A., Greshkovich C. D.*//Amer. Cer. Soc. Bull. 1980. V. 59. P. 447.
53. *Hirai T., Niihara K., Goto T.*//J. Amer. Cer. Soc. 1980. V. 63. P. 419.
54. *Adamsky R. F.*//J. Phys. Chem. 1959. V. 63. P. 305.
55. *Sucov E. W.*//J. Amer. Cer. Soc. 1963. V. 49. P. 14.
56. *Лавренко В. А., Пугач Э. А., Гончарук А. Б. и др.*//Порошковая металлургия. 1984. № 11. С. 50.
57. *Porz F., Thümmel F.*//J. Mater. Sci. 1984. V. 19. P. 1283.
58. *Hampton A. F., Graham H. C.*//Oxid. Metals. 1976. V. 10. P. 239.
59. *Evans A. G., Davidge R. W.*//J. Mater. Sci. 1970. V. 5. P. 314.
60. *Забрускова Т. Н., Гузман И. Я.*//Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. 1971. Вып. 68. С. 127.
61. Физическая химия силикатов/Под ред. Пащенко А. А. Киев: Наук. думка, 1977.
62. *Giachello A., Popper P.*//Science of Ceramics Proc. X Conf. (Berchtesgaden 1979) Weiden. 1980. V. 10. P. 377.
63. *Andersson C. A.*//Proc. Workshop on Ceramics for Advances Heat Engines. Orlando (USA). 1977. P. 183.
64. *Lange F. F.*//J. Amer. Cer. Soc. 1970. V. 53. P. 290.
65. *Гогоци Г. А.* Прочность машиностроительной нитридной керамики. Киев: Изд-во ин-та проблем прочности АН УССР. 1982.
66. *Андреевский Р. А., Леонтьев М. А.*//Нитриды: Методы получения, свойства и области применения. Рига: Зинатне, 1984. Т. 2. С. 47.
67. *Арбеков В. Н., Голубкова Г. В., Панкратьев Ю. Д. и др.*//Там же. С. 46.

68. Weaver G. Q., Lucek J. W.//Amer. Cer. Soc. Bull. 1978. V. 57. P. 1131.
69. Hasegawa Y., Tanaka H., Tsutsumi M., Suzuki H.//J. Cer. Soc. Japan. 1980. V. 88. P. 292.
70. Babini G. N., Bellosi A., Vincenzini P.//Proc. Brit. Cer. Soc. 1981. № 31. P. 169.
71. Das G., Mendiratta M. G., Cornish G. R.//J. Mater. Sci. 1982. V. 17. P. 2486.
72. Uy J. C.//Amer. Cer. Soc. Bull. 1978. V. 57. P. 735.
73. Warburton J. B., Antill J. E., Hawes R. W. M.//J. Amer. Cer. Soc. 1978. V. 61. P. 67.
74. Гузман И. Я., Литвин Ю. Н., Турчина Г. В.//Огнеупоры. 1974. № 2. С. 47.
75. Grathwohl G., Porz F., Thümmel F.//Radex-Rundschau. 1977. № 2. S. 105.
76. Billy M., Lortholary P., Negrier M.-H.//Rev. int. hautes temp. et refract. 1978. T. 15. P. 15.
77. Dworak U., Olapinski H.//Ceramics for High Performance Application. Proc. VI Army Mater. Technol. Conf. (Orcas (Island), 1979). N. Y.: Plenum Press. 1983. V. 3. P. 733.
78. Литвин Ю. Н., Гузман И. Я.//Тр. МХТИ им. Д. И. Менделеева. Вып. 76. 1973. С. 99.
79. Terwilliger G. R.//J. Amer. Cer. Soc. 1974. V. 57. P. 48.
80. Inomata Y.//J. Cer. Soc. Japan. 1976. V. 84. P. 534.
81. Tripp W. C., Graham H. C.//J. Amer. Cer. Soc. 1976. V. 59. P. 399.
82. Jack K. H.//High Temperature Chemistry of Inorganic and Ceramic Materials. Keele, 1976. P. 204.
83. Tsuge A., Nishida K., Komatsu M.//J. Amer. Cer. Soc. 1975. V. 58. P. 323.
84. Торопов Н. А., Барзаковский В. П., Лапин В. В., Курцева Н. Н. Диаграммы состояния силикатных систем. Л.: Наука, 1969. Т. 1.
85. Wills R. R., Cunningham J. A., Wimmer J. M.//J. Amer. Cer. Soc. 1976. V. 59. P. 269.
86. Katz N. R.//Science. 1980. V. 208. P. 841.
87. Tashiyuki S., Kiyozumi F.//J. Cer. Soc. Japan. 1982. V. 90. P. 110.
88. Алексеев А. Ф., Барницкая Т. С., Гончарук А. Б. и др.//Порошковая металлургия. 1983. № 1. С. 53.
89. Gauckler L. J., Petzow G.//Proc. NATO Adv. Study Inst. University of Kent. Canterbury. 1976.
90. Mangels J. A.//J. Mater. Sci. 1980. V. 15. P. 2132.
91. Гогоци Ю. Г., Сопенко С. И., Трунов Г. В.//Пробл. прочности. 1985. № 1. С. 69.
92. Koteya K.//J. Mater. Sci. Soc. Japan. 1980. V. 17. P. 97.
93. Подобеда Л. Г.//Порошковая металлургия. 1979. № 1. С. 75.
94. Kossowsky R.//J. Amer. Cer. Soc. 1973. V. 56. P. 531.
95. Kiehle A. J., Heung L. K., Gielisse P. J. et al.//Ibid. 1975. V. 58. P. 17.
96. Sims C. T., Palko J. E.//Proc. Workshop on Ceramics for Advanced Heat Engines Orlando (USA). 1977. P. 227.
97. Гогоци Ю. Г., Лавренко В. А., Францевич И. Н.//Докл. АН СССР. 1984. Т. 279. С. 411.
98. Гогоци Г. А., Гогоци Ю. Г., Завада В. П., Сопенко С. И.//Пробл. прочности. 1984. № 11. С. 17.
99. Tressler R. E., Meiser M. D., Yonushonis T.//J. Amer. Cer. Soc. 1976. V. 59. P. 278.
100. Godfrey D. J.//Proc. Brit. Cer. Soc. 1978. № 26. P. 265.
101. Пилипчук Н. А., Кедринский И. А., Морозов С. В. и др.//Тугоплавкие нитриды. Киев: Наук. думка, 1983. С. 118.
102. Brooks S., Meadowcroft D. B.//Proc. Brit. Cer. Soc. 1978. № 26. P. 237.
103. Lange F. F., Davis B. T.//J. Amer. Cer. Soc. 1979. V. 62. P. 629.
104. Lange F. F.//Ibid. 1980. V. 63. P. 38.
105. Easler T. E., Bradt R. C., Tressler R. E.//Ibid. 1982. V. 65. P. 317.
106. Ziegler G., Munz D.//Sci. Ceram. 1977. V. 9. N 1. P. 502.
107. Wiederhorn S. M., Tighe N. J.//Proc. Workshop on Ceramics for Advances Heat Engines. Orlando (USA). 1977. P. 247.
108. Orange G., Epicier T., Fantozzi G.//L'industrie ceramique. 1981. № 12. P. 829.
109. Orange G., Chavez D., Dubols J., Fantozzi G.//Proc. V Inter. Conf. on Fracture (Cannes, France, 1981). N. Y.: Pergamon Press, 1982. V. 4. P. 1551.
110. Wirth G., Gebhard W.//Z. Werkstofftech. 1982. B. 13. S. 224.
111. Sharp J. V.//J. Mater. Sci. 1973. V. 8. P. 1755.
112. Siebels J. E.//Ceramics for High Performance Application. Proc. VI Army Mater. Technol. Conf. (Orcas (Island), 1979). N. Y.: Plenum Press, 1983. V. 3. P. 793.
113. Ziegler G.//Proc. Brit. Cer. Soc. 1982. № 32. P. 213.
114. Lange F. F., Davis B. T., Metcalf A. G.//J. Mater. Sci. 1983. V. 18. P. 1497.
115. Heigl H., Heckel K.//Cer. Forum Int. Ber. Deutsch. Keram. Ges. 1983. B. 60. S. 69.
116. Bourne W. C., Tressler R. E.//Fract. Mech. Cer. 1977. V. 3. P. 113.
117. Bourne W. C., Tressler R. E.//Amer. Cer. Soc. Bull. 1980. V. 59. P. 443.
118. Лихтман В. И. Влияние среды на прочность металлов. М.: Знание, 1953.
119. Simmons C. J., Freiman S. W.//J. Amer. Cer. Soc. 1981. V. 64. P. 683.
120. Перцов Н. В., Синев Е. А., Шукин Е. Д.//Докл. АН СССР. 1968. Т. 179. С. 633.
121. Freidrich K.//J. Mater. Sci. 1981. V. 16. P. 3292.
122. Rinaldi C.//Ceramurgia. 1978. T. 8. № 1. P. 20.
123. Gulden M. E., Metcalf A. G.//J. Amer. Cer. Soc. 1976. V. 59. P. 391.
124. Metcalf A. G.//Proc. Workshop on Ceramics for Advanced Heat Engines. Orlando (USA), 1977. P. 279.
125. Hillig W. B., Charles J. J.//High-Strength Materials. N. Y.: John Wiley, 1965. P. 682.
126. Jakus K., Ritter J. E.//J. Amer. Cer. Soc. 1978. V. 61. P. 274.
127. Quinn G. D.//Cer. Ing. and Sci. Proc. 1982. V. 3. P. 33.

128. Гогоци Ю. Г., Завада В. П., Трасковский В. В. и др.//Тез. докл. Всесоюз. конф. «Физико-химические аспекты прочности жаростойких неорганических материалов». Запорожье, 1986. С. 57.
129. Емяшев А. В. Газофазная металлургия тугоплавких соединений. М.: Металлургия, 1987.
130. Niihara K., Hirai T.//J. Mater. Sci. 1976. V. 11. P. 593.
131. Лясников В. Н., Украинский В. С., Богатырев Г. Ф. Плазменное напыление покрытий в производстве изделий электронной техники. Саратов: Изд. Саратовского ун-та, 1985.
132. Борисов Ю. С., Борисова А. Л. Плазменные порошковые покрытия. Киев: Техника, 1986.
133. Stiglich J. J., Bhat D. G., Holzl R. A.//Cer. Int. 1980. V. 6. N 1. P. 3.
134. Hirai T.//Proc. Conf. Emergent Process Methods for High-Technology Ceramics (Raleigh, 1982). N. Y.—L., 1984. P. 329.
135. Гнесин Г. Г. Карбидокремниевые материалы. М.: Металлургия, 1977.
136. Grathwohl G., Porz F., Thümmel F.//Ber. Deutsch. Keram. Ges. 1976. V. 53. S. 346.
137. Inomata Y.//J. Cer. Soc. Japan. 1975. V. 83. № 3. P. 9.
138. Nassif N., Hanna S. B.//Thermochim. acta. 1984. V. 79. P. 305.

Институт проблем материаловедения
АН УССР, Киев