

KERAMIČNI KOMPOZITI NA OSNOVI SILICIJEVEGA NITRIDA

CERAMIC COMPOSITES BASED ON SILICON NITRIDE

Aljoša Maglica, Kristoffer Krnel, Milan Ambrožič

Odsek za inženirsko keramiko, Institut "Jožef Stefan", Jamova 39, Ljubljana
aljosa.maglica@ijs.si

Prejem rokopisa – received: 2008-10-07; sprejem za objavo – accepted for publication: 2009-04-08

Keramika na osnovi silicijevega nitrída (Si_3N_4) ima odlične mehanske lastnosti in korozivno obstojnost, zato se uporablja za različne namene, tudi pri visokih temperaturah, kjer so drugi materiali manj primerni. V tem prispevku je opisana uporaba nekaterih kompozitov Si_3N_4 . Z dvema takšnima kompozitoma (sialoni in silicijev nitrid s prevodno manjšinsko keramično komponento) smo se ukvarjali tudi v naši raziskovalni skupini.

Ključne besede: Si_3N_4 , SiAlON, keramični kompoziti

Ceramics based on silicon nitride (Si_3N_4) have excellent mechanical properties and corrosion resistance, thus, they are used for various applications, even at high temperatures where other materials are less appropriate. In this paper the use of some Si_3N_4 composites is presented. Two of such composites (sialons and silicon nitride with conducting minor ceramic component) were studied in our research group.

Key words: Si_3N_4 , SiAlON, ceramic composites

1 UVOD

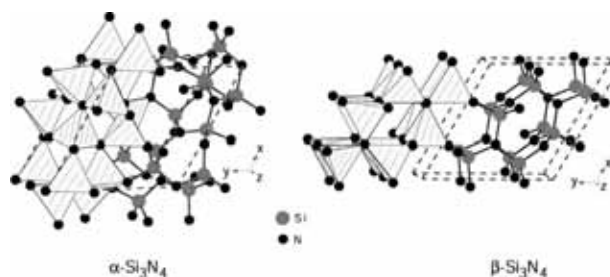
Silicijev nitrid (Si_3N_4) spada med strukturne keramične materiale z najboljšimi mehanskimi lastnostmi, kot čista snov ali kot sestavina kompozitov. V naravni obliki so ga našli le v obliki minerala nierit v meteoritih, sicer pa ga izdelujejo z direktno reakcijo med silicijem in dušikom pri visoki temperaturi.¹ Čisti Si_3N_4 uporabljajo zaradi njegove trdote, obstojnosti pri visokih temperaturah in dobre obrabne obstojnosti za trde prevleke na orodjih, posebno za obdelavo sive litine, medtem ko je za obdelavo jekel primernejši titanov nitrid. Silicijev nitrid v trdih prevlekah orodij, kjer so potrebne velike obdelovalne hitrosti, tekmuje z drugimi keramičnimi materiali: korundom (Al_2O_3), kompozitom $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiC}$, polikristalnim diamantom in kubičnim borovim nitridom (c-BN). Keramične trde prevleke se na orodja nanašajo največkrat z naparevanjem, čeprav so pomembni tudi drugi načini, npr. laserski difuzijski postopki. Si_3N_4 je primeren tudi za kroglične ležaje, saj je v primerjavi s kovinami trši in bolj tog. Zato se manj deformira, tako da manjša trenje med ležaji in njihovim nosilcem ter obrabo pri velikih hitrostih. Takšne ležaje najdemo v vozilih, turbinah in celo mlinih na veter. V mikroelektroniki se Si_3N_4 uporablja za električnoizolacijske plasti.²

Obstajajo tri kristalografske modifikacije silicijevega nitrída: α , β in γ .¹ Medtem ko sta prvi dve običajni, lahko sintetiziramo γ -strukturo Si_3N_4 le pri visokih temperaturah in tlakih; ta struktura ima zelo visoko trdoto 35 GPa (za primerjavo: značilne trdote aluminijevega oksida Al_2O_3 , ki velja za zelo trd material, so okrog 15 GPa). α - in β - Si_3N_4 imata heksagonalno kristalno struk-

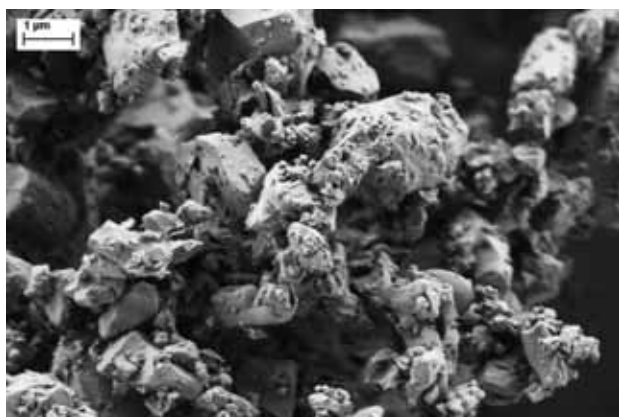
turo, γ - Si_3N_4 pa je kubičen. Kristalna mreža α - in β - Si_3N_4 je iz tetraedrov SiN_4 , tako da je Si v težišču vsakega tetraedra, 4 dušikovi atomi pa v ogliščih.³ V enem oglišču se stikajo trije tetraedri, zato imamo nazadnje pravo razmerje števila silicijevih in dušikovih atomov, 3 : 4 (slika 1).

Razlika med strukturama je v simetriji porazdelitve tetraedrov: manj simetrična α -modifikacija ima približno dvakrat večjo osnovno celico (osnovna celica je pravilna 3-strana prizma). Robovi prizme so: $a = b = 0,7765$ nm, $c = 0,5675$ nm za α - Si_3N_4 ; $a = b = 0,7709$ nm, $c = 0,2908$ nm za β - Si_3N_4 (nm = 10^{-9} m). Gostota Si_3N_4 je 3,44 g/cm³, Youngov modul okrog 300 GPa, upogibna trdnost vsaj 500 MPa, tališče pa 1900 °C. Silicijev nitrid dobimo kot siv prah brez vonja (proizvajalci: UBE Industries Ltd., Japonska; Merck, Nemčija itd.), in sicer v α - in β -modifikaciji (slika 2).

Sintranje silicijevega nitrída do visokih gostot je mogoče le ob upoštevanju naslednjih pogojev, kot so: uporaba zunanje pritiska, povišanje temperature sin-



Slika 1: Kristalna struktura α - in β - Si_3N_4 ¹
Figure 1: Crystal structure of α - and β - Si_3N_4 ¹

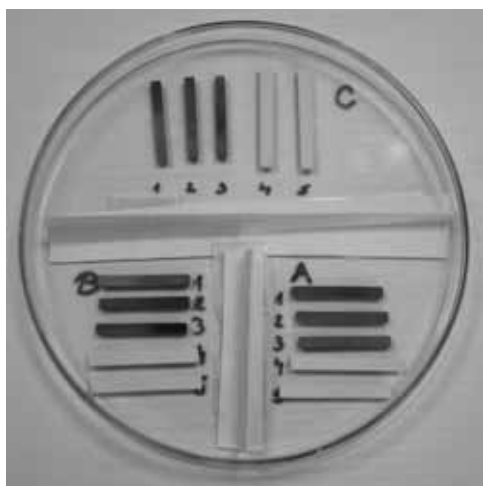


Slika 2: Prah β - Si_3N_4 na grafitnem lepilnem traku; vrstični elektronski mikroskop na poljsko jakost (FEG-SEM), povečava 30 000-kratno, Kemijski inštitut

Figure 2: β - Si_3N_4 powder on graphite sticking tape, field emission scanning electron microscope (FEG-SEM), magnification 30000. National Institute of Chemistry.

tranja in tlaka dušika, uporaba dodatkov za sintranje. Treba je tudi zagotoviti ravnotežne parne tlake vseh komponent z uporabo zasipa iz prahu Si_3N_4 . Navadno ob upoštevanju omenjenih pogojev ne dobimo dobrih rezultatov oz. je priprava tovrstne keramike predraga, zato je treba Si_3N_4 dodati ustrezne snovi, ki pri sintranju tvorijo tekočo fazo. Če tekoča faza dobro omaka Si_3N_4 in je ta v njej dobro topen, lahko zgoščevanje opišemo s klasično teorijo sintranja, kot jo je predlagal Kingery: prerazporeditev, raztapljanje-difuzija-precipitacija in koalescenca.

Mehanske in druge lastnosti silicijevega nitrida lahko izboljšamo tudi z drugimi dodatki, npr. z ogljikovimi vlakni, nanodelci SiC (silicijev karbid) itd. Si_3N_4 pa

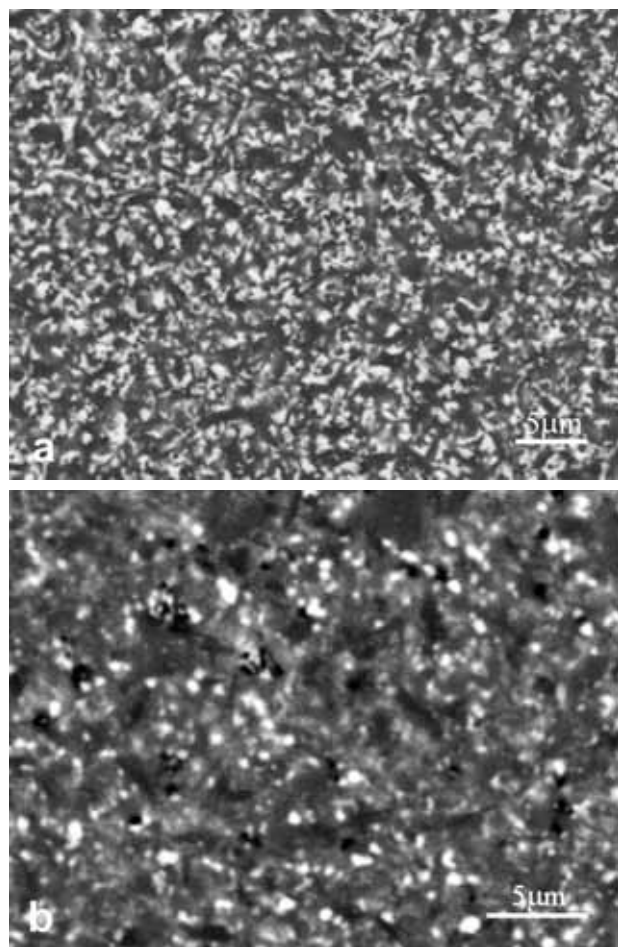


Slika 3: Vzorčne palčke za preskuse trdnosti: svetle palčke so surovci Si_3N_4 z dodanim prahom ZrO_2 , temne palčke pa so sintrani vzorci; čisti Si_3N_4 je svetlo siv, ti vzorci pa so temnejši zaradi prisotnosti ZrN, ki je nastal pri kemijski reakciji med sintranjem; izdelano na IJS.

Figure 3: Test bars for measuring flexural strength: bright bars are Si_3N_4 green-bodies with dispersed ZrO_2 powder while the dark ones are sintered samples; pure Si_3N_4 is bright grey, but these samples are darker due to the presence of ZrN which was formed during sintering; fabricated at the IJS.

dodajajo tudi kot manjšinsko komponento drugim keramičnim materialom, npr. Al_2O_3 ali ZrO_2 , da bi izboljšali njihove lastnosti, kot je obrabna obstojnost. Z dodatki pa lahko spremenimo tudi funkcionalne lastnosti Si_3N_4 . **Slika 3** prikazuje kompozite silicijevega nitrida s cirkonijevim nitridom $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrN}$ kot enega od različnih prevodnih keramičnih materialov. Prevodno komponento smo za preskus dodajali tudi sialonom. Zgleda za to sta 1) ZrN, ki nastane med reakcijskim sintranjem zaradi dodanega cirkonijevega oksida ZrO_2 v začetno mešanico prahov, in 2) titanov nitrid TiN, ki nastane z reakcijo med silicijevim nitridom in dodanim titanovim oksidom TiO_2 .

SEM-posnetka polirane površine sintranih kompozitnih materialov na osnovi Si_3N_4 z dispergiranimi delci ZrN ali TiN sta prikazani na **sliki 4**. S slike je razvidno, da imata oba kompozita homogeno mikrostrukturo z visoko relativno gostoto (> 96 %), ki daje dobre mehanske lastnosti. Mikrostrukturi obeh materialov kažeta podolgovata zrna β - Si_3N_4 , med katerimi so razporejena svetla zrna ZrN (**slika 4 a**) ali TiN (**slika 4 b**).



Slika 4: SEM-posnetek polirane površine sintranega kompozita: a) $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrN}$ in b) $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$, povečava 3000-kratna. IJS

Figure 4: SEM picture of polished surface of sintered composite: a) $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{ZrN}$ in b) $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{TiN}$, magnification 3000. IJS

Si_3N_4 je tudi surovina za kompozitno SiAlON (sialonsko) keramiko. Le-ta je trdna raztopina Si_3N_4 in Al_2O_3 z raznimi dodatki za sintranje, kot je itrijev oksid Y_2O_3 . Sialoni nastanejo z delno zamenjavo silicija in dušika v kristalni mreži Si_3N_4 z aluminijem in kisikom (odtod njihovo ime: Si = silicij, Al = aluminij, O = kisik, N = dušik).⁴ Pomembni modifikaciji sialona sta α in β , osnovani na α - in β - Si_3N_4 , zato je morfologija kristalnih zrn sialona α in β podobna morfologiji zrn Si_3N_4 . Okvirne vrednosti najpomembnejših lastnosti sialonov so prikazane v **tabeli 1**. α -sialon ima v primerjavi z β -sialonom odlično trdoto, vendar slabšo trdnost, žilavost, toplotno prevodnost in oksidacijsko odpornost, medtem ko ima β -oblika podolgovata zrna z dobro lomno žilavostjo in toplotno prevodnostjo. S primerno kombinacijo obeh faz je možno doseči optimalne mehanske lastnosti.⁵

Tabela 1: Fizikalne lastnosti sialonov²

Table 1: Physical properties of sialons²

Mehanske lastnosti pri sobni temperaturi	
Upogibna trdnost, MPa	800
Youngov modul, GPa	290
Gostota, g/cm ³	3,3
Trdota, GPa	17
Lomna žilavost, MN m ^{-3/2}	6,2
Termične in električne lastnosti	
Specifična toplota, J/(kg K)	710
Električna upornost, Ω cm	10 ¹²
Koeficient termičnega raztezka, 10 ⁻⁶ K ⁻¹	3,3
Toplotna prevodnost, W/(m K)	18

β -SiAlON-e opišemo s formulo $\text{Si}_{6-x}\text{Al}_x\text{O}_y\text{N}_{8-x}$ ($0 = x = 4,2$).⁶ Keramika z nizko vrednostjo x ima dobro trdnost pri visoki temperaturi in je odporna proti lezenju in oksidaciji, keramika z visoko vrednostjo x pa ima dobre lastnosti pri nižjih temperaturah, visoko trdnost, žilavost in abrazijsko obstojnost. α -SiAlON opišemo s formulo $\text{Me}_x\text{Si}_{12-(m+n)}\text{Al}_{(m+n)}\text{O}_n\text{N}_{16-n}$.^{7,8} Me označuje dodatno kovino (Me = metal, npr. Li, Mg, Ca itd.), njen delež x pa je pri znanih parametrih m in n določen z valenco kovine Me. Iz formul za oba sialona je razvidno, da je osnovna celica modifikacije α približno dvakrat večja kot za modifikacijo β , tako kot pri silicijevem nitridu.

Sialonska keramika je v zadnjem času dobila velik pomen in se uvrstila med komercialne materiale visokotehnoloških keramičnih produktov. Zaradi dobrih visokotemperaturnih mehanskih in termičnih lastnosti je v zadnjem desetletju doživela nagel razvoj in vse večje povpraševanje. Pomembna prednost te keramike je predvsem v enostavnejši pripravi in doseganju boljših mehanskih lastnosti v primerjavi s čistim Si_3N_4 . V metalurgiji izrabljamo obstojnost sialonov v stiku s stajenim bakrom, aluminijem in njunimi zlitinami. V strojništvu izrabljamo njene dobre tribološke lastnosti (lastnosti pri agresivnem trenju z drugimi materiali) in odpornost proti abraziji. Iz sialonov se izdelujejo orodja za vlečenje cevi in žic, krogelni in drsni ležaji, rezalna

orodja za obdelavo super zlitin in sive litine pri visokih hitrostih rezanja, hkrati pa je zaradi visoke žilavosti rezalno orodje iz sialonov možno uporabljati tudi za rezkanje.⁹

2 EKSPERIMENTALNO DELO

Na Odseku za inženirsko keramiko K6 IJS smo raziskovali pripravo materiala za prototipno keramično čepno žarilno svečko iz Si_3N_4 z dispergiranimi prevodnimi delci. Z ta namen lahko uporabimo tudi sialonsko matrico, sialoni pa so zaradi dobrih mehanskih lastnosti zanimivi tudi kot strukturni materiali.

2.1 Prototipna keramična čepna žarilna svečka

Kot zanimiv primer združitve odličnih mehanskih lastnosti Si_3N_4 in pravih električnih lastnosti dodatkov za doseganje primerne funkcionalnosti omenimo izdelavo keramične čepne žarilne svečke za dizelske motorje. Ti motorji nimajo klasičnih vžignih svečk, vseeno pa ta vozila potrebujejo žarilno svečko, ki omogoča zagon in boljše delovanje hladnega motorja. V preteklosti so se v ta namen uporabljale kovinske žarilne svečke, njihovi slabosti pa sta dolg odzivni čas in omejena trajnost uporabe. Zaradi višjih ekoloških zahtev naj bi nove žarilne svečke hitreje dosegale temperaturo, potrebno za vžig goriva. Doba trajanja take svečke naj bi bila primerljiva s trajnostno dobo dizelskega motorja. Zato so različna podjetja po svetu pred okoli 20 leti začela razvijati keramično čepno žarilno svečko (KČŽS).¹⁰ Takšna svečka naj bi izpolnjevala naslednje zahteve: temperaturo 1000 °C naj bi dosegla v manj kot dveh sekundah z začetnim tokom manjšim od 20 A, delovna temperatura svečke naj bi bila okrog 1300 °C, kar bi zagotavljala tok manjši od 8 A in napetost okrog 8 V. Silicijev nitrid (Si_3N_4) je med najprimernejšimi materiali za električno neprevodno keramično komponento, kot prevodno komponento pa najpogosteje uporabljajo volframov karbid (WC) in molibdenov disilicid (MoSi_2).¹¹ Na svetu je več tisoč patentov v zvezi z žarilno svečko in od tega več sto, ki se nanašajo na keramično žarilno svečko. Po številu prijavljenih patentov prednjačita japonski NGK in podjetje Bosch, ki je prve patente s tega področja prijavilo že pred petnajstimi leti. Tudi na IJS poskušamo sodelavci na keramiki zaradi podpore domači industriji razviti prototip keramične svečke na osnovi silicijevega nitrida in molibdenovega disilicida.

$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MoSi}_2$ -kompoziti so bili pripravljani iz naslednjih kupljenih prahov: Si_3N_4 , MoSi_2 , Al_2O_3 in Y_2O_3 . **Tabela 2** prikazuje njihove masne deleže. Dodatka Y_2O_3 in Al_2O_3 izboljšata sintranje Si_3N_4 zaradi nastanka prehodne tekoče faze med sintranjem.

Pravilna izbira vrste in količine oksidnih dodatkov ter pogojev sintranja, to je temperature, tlaka in atmosfere, močno vpliva na končno mikrostrukturo, lastnosti in

obstoječnosti produkta. Čeprav ima keramični prah Si_3N_4 strukturo α , prevladuje po sintranju β - Si_3N_4 , ki ima ustrežnejše lastnosti kot modifikacija α (posebno bistveno drugačno toplotno prevodnost). V **tabeli 3** sta navedena upogibna trdnost in električna prevodnost kompozitov.

Tabela 2: Sestava kompozita $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MoSi}_2$, izdelanega na IJS: masni deleži sestavin so podani v odstotkih

Table 2: Chemical composition of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MoSi}_2$ composite, fabricated at the JSI: weight portions are given in percentages

Oznaka	Si_3N_4	MoSi_2	Y_2O_3	Al_2O_3
1	61,2	32,0	3,9	2,9
2	49,9	44,6	3,1	2,4
3	44,7	50,3	2,8	2,2

Tabela 3: Primerjava upogibne trdnosti σ_{up} in električne prevodnosti σ_{el} sintranih kompozitov glede na vsebnost MoSi_2

Table 3: Comparison of the bend strength σ_b and electrical conductivity σ_{el} of sintered composites in dependence on a portion of MoSi_2

Oznaka	$\sigma_{\text{up}}/\text{MPa}$	$\sigma_{\text{el}}/(\text{S/m})$
1	480	$8,5 \times 10^{-9}$
2	350	7,15
3	270	306

Po pričakovanju je specifična električna prevodnost vzorcev močno odvisna od količine prevodne komponente MoSi_2 , saj je sam Si_3N_4 električni izolator. Sestave nekako med tistima z oznakama 2 in 3 imajo primerno električno prevodnost, ki naj bi se pri keramičnih grelcih in čepnih svečkah gibala v območju 1–100 S/m. Vendar pa upogibna trdnost materiala hitro pada z vsebnostjo MoSi_2 , svečke pa morajo imeti zelo visoko trdnost, da vzdržijo termični šok med delovanjem. Vrednosti trdnosti, podane v tabeli 3, so prenizke. Zato je treba iskati rešitve, npr. spreminjati še druge parametre poleg deleža MoSi_2 . Ena od možnosti bi bila naslednja. Podatki za



Slika 5: Delovanje prototipne keramične žarilne svečke, izdelane na našem odseku

Figure 5: Functioning of the prototype ceramic glow plug fabricated in our department

izmerjeno električno prevodnost v **tabeli 3** so za določeno povprečno velikost delcev MoSi_2 v prahu ($\approx 2 \mu\text{m}$). Z manjšo velikostjo delcev MoSi_2 , ki bi jo dosegli s temeljitim mletjem, se da pri enakih masnih deležih MoSi_2 povečati prevodnost, ne da bi s tem poslabšali upogibno trdnost kompozita. Kljub omenjenim težavam nam je na Odseku za inženirsko keramiko uspelo izdelati prototipno čepno svečko (**slika 5**).

Bralec lahko najde nekaj informacij o komercialnih čepnih svečkah, izdelanih v svetu, na spletnih straneh.¹²

2.2 Priprava SiAlON-ov

Priprava sialonske keramike je v primerjavi s silicijevim nitridom v splošnem enostavnejša zaradi raznovrstne mešanice prahov, kot so Si_3N_4 , AlN , Al_2O_3 in Y_2O_3 , ki olajšajo sintranje. Le-to je omejeno s temperaturo kemijskega razpada silicijevega nitrida, 1900 °C. Na IJS smo izdelali sialonsko keramiko s sintranjem pri temperaturi 1800 °C za 2 uri v pretoku dušika in pri navadnem tlaku, in sicer v zasipu iz mešanice prahov Si_3N_4 in BN v masnem razmerju 1 : 1. Glede na doseženo gostoto (97 % teoretične gostote) in nastalo mikrostrukturo se je najbolje zgostila tista sialonska keramika, pri kateri smo dosegli zadovoljive vrednosti upogibne trdnosti (750 MPa).

Zanimiva možnost je tudi priprava mnogoplastnih kompozitov, kjer imajo posamezne plasti različne deleže α - in β -sialona. Z ulivanjem α - in β -suspenzij sialona (prostorninski delež suhe snovi 40 %) v mavčne modele smo pripravili valjaste in ravne kompozite. Ulite vzorce smo nato sintrali pri 1800 °C 2 h v dušikovi atmosferi. Tako smo pripravili relativno goste mnogoplastne kompozite. Za dosego njihovih ustreznih mehanskih lastnosti je treba upoštevati več faktorjev, na primer reološke lastnosti suspenzij prahov, optimalne parametre sintranja, različne temperaturne raztezne koeficiente posameznih plasti v odvisnosti od njihove sestave itd. Na primer, zaradi različnega temperaturnega raztezanja posameznih plasti pri ohlajanju do sobne temperature po sintranju lahko pride do velikih termičnih preostalih napetosti v materialu, ki povzročijo nastanek razpok in celo razplastitev. Podobna težava se lahko pojavi tudi pri sušenju suspenzij v kalupu zaradi različnih hitrosti sušenja posameznih plasti. Ravne mnogoplastne kompozite smo ulivali v pravokoten model plast za plastjo, pri čemer smo pred ulivanjem nove plasti nekoliko počakali, da se je vrhnja plast delno posušila. Izmerili smo upogibne trdnosti teh kompozitov, ki jih želimo optimizirati.

3 RAZPRAVA

Izkazalo se je, da se pri sintranju tako Si_3N_4 kot sialon zgostita do relativno visoke gostote. Pomembni sta predvsem vrsta in količina dodatkov za sintranje, pa tudi tehnika sintranja. Sialonska keramika se v primerjavi s Si_3N_4 pri sicer enakih pogojih sintranja bolj zgosti zaradi dodanega AlN (npr. 2,2 %).

Pri delčnih kompozitih na osnovi Si_3N_4 z dispergiranimi prevodnimi delci so mehanske in električne lastnosti odvisne od dodanega deleža prevodne komponente, predvsem od tega, ali ta delež preseže perkolačijski prag prevodnosti. V splošnem velja, da z večjim deležem prevodne komponente povečamo električno prevodnost končnega materiala, vendar pa s tem poslabšamo mehanske lastnosti, zato moramo najti kompromis med temi lastnostmi. Pregled znanstvenih publikacij s področja električno prevodnih keramičnih kompozitov na osnovi silicijevega nitrida je pokazal, da lahko ustrezno električno prevodnost materiala dosežemo z majhnim dodatkom prevodne komponente v začetno mešanico prahu, vendar pa morajo ti delci tvoriti električno prevodno mrežo okrog večjih zrn Si_3N_4 ¹³. Izdelava takšnih kompozitov zahteva uporabo granularnega prahu Si_3N_4 , ki mora biti oblečen s prevodnimi nanodelci, in uporabo druge tehnike sintranja, ki dopušča sintranje pri nižjih temperaturah ob povišanem tlaku. Takšna izbira oz. priprava izhodnih surovin in tehnike sintranja omogoča, da je material električno prevoden že pri volumenskem deležu prevodne faze 5 %. S tem dosežemo ustrezne električne in mehanske lastnosti za izdelavo keramičnega grelca ali keramične čepne žarilne svečke za dizelske motorje.^{14,15}

Iz raziskav mnogoplastnih sialonskih kompozitov je razvidno, da lahko z upoštevanjem ključnih parametrov pri pripravi suspenzij in optimizaciji pogojev sintranja dosežemo goste kompozite z dobrimi mehanskimi lastnostmi. V literaturi najdemo veliko eksperimentalnih in teoretičnih raziskav tudi na drugih mnogoplastnih kompozitih, npr. iz Al_2O_3 in ZrO_2 . Bile so usmerjene tako v primerne metode za njihovo izdelavo kot v optimizacijo učinkovite upogibne trdnosti in lomne žilavosti.^{16–22} Optimizacijo upogibne trdnosti je mogoče doseči s sestavo, razporeditvijo in debelino posameznih plasti. Te raziskave so lahko vodilo tudi za optimizacijo mnogoplastnih sialonov. V prihodnosti utegnejo kompozitom na osnovi sialonske keramike zaradi dobrih mehanskih in fizikalnih lastnost nameniti večjo pozornost na področju inženirske keramike.

4 SKLEP

Na področju kompozitne keramike Si_3N_4 smo se ukvarjali predvsem s prevodno keramiko z dispergiranimi MoSi_2 -delci in s sialoni. Obe vrsti materiala je treba še optimizirati: 1) pri keramiki $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{MoSi}_2$ moramo izboljšati prevodnost, ne da bi bistveno poslabšali mehanske lastnosti; 2) pri mnogoplastnih kompozitih na osnovi α - in β -sialonov moramo odpraviti nekatere težave, kot je razplastitev. Dosedanje raziskave pa so spodbudne.

5 LITERATURA

- ¹ P. F. Becher, M. J. Hoffmann, Influence of additives on anisotropic grain growth in silicon nitride ceramics, *Material Science and Engineering*, A422 (2006), 85–91
- ² Spletni naslov: http://en.wikipedia.org/wiki/silicon_nitride
- ³ Frank L. Riley, Silicon nitride and related materials, *Journal of the American Ceramic Society*, 83 (2000) 2, 245–65
- ⁴ Calis N., Kara F., Mandal H., Functionally graded SiAlON ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 24 (2004), 3387–3393
- ⁵ Ekstrom T., Nygren A., SiAlON Ceramics, *Journal of American Ceramic Society*, 75 (1992) 2, 259–276
- ⁶ L. K. L. Falk, Imaging and microanalysis of liquid phase sintered silicon-based ceramic microstructures, *Journal of Materials Science*, 39 (2004), 6655–6673
- ⁷ Pernilla Pettersson, Zhijian Shen, Mats Johnsson, Thermal shock properties of β -sialon ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 22 (2002), 1357–1365
- ⁸ Izhevskiy V. A., Genova L. A., Aldinger F., Progress in SiAlON ceramics, *Journal of the European Ceramic Society*, 20 (2000), 2275–2295
- ⁹ Erhan Ayas, Alpagut Kara, Hasan Mandal, Production of α - β SiAlON-TiN/TiCN composites by gas pressure sintering, *Sil. Ind. Special Issue*, 69, Turkey, 2005
- ¹⁰ H Kawamura, Thermos construction made of Si_3N_4 in the heat insulated engine, *Key engineering materials*, 89 (1994), 713–718
- ¹¹ K. Yamada, N. Kamiya, High temperature mechanical properties of Si_3N_4 - MoSi_2 and Si_3N_4 -SiC composites with network structures of second phases, *Mat. Sci. Eng. A-Struct. Mat., Properties, microstructure and Processing*, 261 (1999), 270–277
- ¹² Spletni naslov: <http://www.le-mark.cn/E-pages/product/glow%20plug.asp>
- ¹³ E. Ayas, A. Kara, F. Kara, A novel approach for preparing electrically conductive α/β SiAlON-TiN composites by spark plasma sintering, *J. Ceram. Soc. Jap.*, 116 (2008) 7, 812–814
- ¹⁴ S. Kawano, J. Takahashi, S. Shimada, Highly electroconductive TiN/ Si_3N_4 composite ceramics fabricated by spark plasma sintering of Si_3N_4 particles with a nano-sized TiN coating, *J. Mater. Chem.*, 12 (2002), 361–365
- ¹⁵ L. Gao, J. Li, T. Kusunose, K. Niihara, Preparation and properties of TiN- Si_3N_4 composites, *J. Eu. Ceram. Soc.*, 24 (2004), 381–386
- ¹⁶ J. Requena, R. Moreno, J. S. Moya, Alumina and alumina/zirconia multilayer composites obtained by slip casting, *J. Am. Ceram. Soc.*, 72 (1989) 8, 1511–13
- ¹⁷ P. Sarkar, X. Huang, P. S. Nicholson, Structural ceramic microlaminates by electrophoretic deposition, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 (1992) 12, 2907–09
- ¹⁸ C. J. Russo, M. P. Harmer, H. M. Chan, G. A. Miller, Design of a laminated ceramic composite for improved strength and toughness, *J. Am. Ceram. Soc.*, 75 (1992) 12, 3396–400
- ¹⁹ D. D. Barnett-Ritcey, P. S. Nicholson, Failure prediction maps for a model Al_2O_3 | c-ZrO₂/Al₂O₃ | Al₂O₃ brittle polycrystalline trilayer composite, *J. Am. Ceram. Soc.*, 86 (2003) 1, 121–28
- ²⁰ C.-H. Hsueh, Modeling of elastic deformation of multilayers due to residual stresses and external bending, *J. Appl. Phys.*, 91 (2002) 12, 9652–56
- ²¹ Ambrožič M., Kosmač T., Optimization of the bend strength of flat-layered alumina-zirconia composites, *J. Amer. Ceram. Soc.* 90 (2007) 5, 1545–1550
- ²² Beranič Klopčič S., Ambrožič M., Kosmač T., Novak S., Tunneling cracks in $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ -ZrO₂ layered composites, *J. Eur. Ceram. Soc.* 27 (2007), 1333–1337