

УДК 666.3-13666.7-121621.762.34621.762.52

ЭЛЕКТРОИМПУЛЬСНОЕ ПЛАЗМЕННОЕ СПЕКАНИЕ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$

© 2022 г. Л. С. Алексеева¹ *, П. В. Андреев¹, П. Д. Дрожилкин¹, М. С. Болдин¹,
К. Е. Сметанина¹, А. А. Мурашов¹, К. О. Каразанов¹, Г. В. Щербак¹

¹Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского,
пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород, 603022 Россия

*e-mail: golovkina_lyudmila@mail.ru

Поступила в редакцию 29.12.2021 г.

После доработки 05.04.2022 г.

Принята к публикации 08.04.2022 г.

Изготовлены порошковые смеси на основе нано- Si_3N_4 и оксидов иттрия и алюминия. Методом электроимпульсного плазменного спекания при давлении 80 МПа и скорости нагрева $50^\circ\text{C}/\text{мин}$ получены образцы керамики с относительной плотностью 95–96%. Микроструктура образцов представляет собой зерна $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ размером ~ 0.7 мкм с распределенной между ними аморфной оксидной фазой. Наибольшая твердость (13.3 ГПа) наблюдалась у образца с молярным соотношением оксидов Y_2O_3 и Al_2O_3 (2 : 1), полученного при температуре спекания 1770°C .

Ключевые слова: оксинитрид кремния, электроимпульсное плазменное спекание, керамика, плотность

DOI: 10.31857/S0002337X22070028

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы популярность набирают керамические материалы на основе ковалентных кремниевых соединений в качестве термоустойчивых конструкционных материалов [1]. В частности, оксинитрид кремния ($\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$) и сиалоны (Si–Al–O–N) благодаря высокой стойкости к тепловому удару, жаропрочности, коррозионной стойкости, стойкости к окислению, износостойкости и низкому коэффициенту температурного расширения являются перспективными материалами для высокоответственных изделий, работающих при повышенных температурах [2–4].

Получение керамики из чистого оксинитрида кремния традиционным спеканием затруднено, так как в исходных порошках $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ содержится много примесных фаз, таких как Si_3N_4 , SiO_2 , остаточный кремний и т.д. [5]. В связи с этим в настоящее время предлагаются новые способы получения оксинитридных керамик [5, 6]. Известны способы получения плотной керамики из оксинитрида кремния методом горячего прессования порошковых смесей Si_3N_4 и SiO_2 с различными добавками (Y_2O_3 , Al_2O_3 , MgO , Li_2O и др.) [7–9].

В последние годы популярностью исследователей пользуется технология электроимпульсного (“искрового”) плазменного спекания (ЭИПС) [10], представляющая собой способ высокоско-

ростного горячего прессования. При ЭИПС спекание порошков, предварительно помещенных в графитовую пресс-форму, происходит в вакууме или в инертной среде в условиях приложения одноосного давления. Нагрев (до $750^\circ\text{C}/\text{мин}$) создается постоянным током, протекающим между пуансонами в импульсном режиме. Высокие скорости спекания обеспечивают незначительный рост зерен, что позволяет создавать ультрамелкозернистые керамики, для чего используют исходное сырье в виде нанопорошков [11].

Ранее методом ЭИПС из нанопорошковой смеси на основе нитрида кремния с добавкой Y_2O_3 – Al_2O_3 нами была получена керамика $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ [12]. Был сделан вывод, что аморфный нанопорошок (< 15 нм) Si_3N_4 в процессе изготовления шихтовых смесей взаимодействует с атмосферой и адсорбирует на своей поверхности кислород. В процессе ЭИПС происходит взаимодействие наночастиц Si_3N_4 с кислородом, которое обеспечивает условия для образования и роста зерен оксинитрида кремния, а растворение Si_3N_4 при жидкофазном спекании в оксидной спекающей добавке могло привести к появлению твердого раствора замещения, изоструктурного $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$, называемого O'-сиалон [13].

Цель настоящей работы – получение и изучение механизма ЭИПС керамики $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ из смеси, синтезированной методом Печини из нанопо-

рошка Si_3N_4 и нитратов иттрия и алюминия в качестве прекурсоров спекающих добавок состава $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$ в количестве не более 5 мас. % (в пересчете на оксидную фазу). Соотношение нитратов иттрия и алюминия было выбрано из расчета существующих стехиометрических фаз, характерных для системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$, чтобы проследить их возможное влияние на процесс спекания и фазовый состав.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектами исследования являлись смеси на основе Si_3N_4 с добавками 5 мас. % оксидов иттрия и алюминия в различных стехиометрических соотношениях, соответствующих иттрий-алюминиевому перовскиту YAlO_3 , иттрий-алюминиевому оксиду в моноклинной модификации $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ и иттрий-алюминиевому гранату $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$. В качестве исходного материала использовался порошок Si_3N_4 (производитель ABCR GmbH, Германия) с размером частиц 15–30 нм и содержанием не менее 98.5 мас. % Si_3N_4 .

Керамику получали методом ЭИПС на установке Dr. Sinter model-625 в вакууме. Порошки помещали в графитовую пресс-форму внутренним диаметром 10.8 мм и нагревали за счет пропускания миллисекундных импульсов электрического тока большой мощности (до 3 кА). ЭИПС проводили при давлении 80 МПа до окончания процесса усадки. Давление к образцу прикладывалось одновременно с началом нагрева. Скорость нагрева до 600°C составляла 100°C/мин, нагрев до температуры окончания усадки проводили со скоростью 50°C/мин. Изотермическая выдержка при температуре спекания не применялась. Температура в процессе спекания измерялась оптическим пирометром, сфокусированным на поверхности пресс-формы. Охлаждение образцов проводилось в свободном режиме, вместе с установкой. Для удаления с поверхности образца остатков графита их отжигали в печи ЭКПС-10 на воздухе при температуре 750°C (2 ч).

В процессе ЭИПС с помощью dilatометра установки Dr. Sinter model SPS-625 фиксировалась зависимость усадки порошков от температуры нагрева $L(t)$, которая пересчитывалась в температурную зависимость уплотнения $\rho/\rho_{th}(t)$ в соответствии с процедурой, описанной в работе [14].

Плотность полученных керамик (ρ) измеряли методом гидростатического взвешивания в дистиллированной воде на весах Sartorius CPA 225D. Теоретическая плотность оценивалась из соотношения $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O} : \text{Y}_x\text{Al}_y\text{O}_z = 95 : 5$ мас. %. При расчете теоретической плотности (ρ_{th}) керамики плотность $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ принималась равной 2.81, YAlO_3 – 5.51, $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ – 4.41, $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ – 4.55 г/см³.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на дифрактометре Shimadzu LabX XRD-7000 (излучение $\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$). Размер областей когерентного рассеяния (ОКР) рассчитывали по методу Галдера–Вагнера [15]. Микроструктуру керамических образцов изучали с использованием растрового электронного микроскопа (РЭМ) JEOL JSM-6490.

Твердость по Виккерсу (H_V) определяли с помощью микротвердомера Qness 60A+ при нагрузке 20 Н. Минимальный коэффициент трещиностойкости (K_{Ic}) определяли методом Палмквиста на основе измерения максимальных длин трещин от углов отпечатка индентора. При расчете K_{Ic} величина модуля упругости принималась равной 240 ГПа.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для получения смесей составов 95 мас. % Si_3N_4 + 5 мас. % ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3$) к смеси растворов нитратов иттрия ($\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, “х. ч.”) и алюминия ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, “ч.”), взятых в стехиометрических соотношениях YAlO_3 (серия 1), $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ (серия 2) и $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ (серия 3), добавляли раствор лимонной кислоты ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, “х. ч.”) и перемешивали при 80°C. Мольное соотношение лимонной кислоты к суммарному содержанию нитрат-ионов составляло 1 : 1. К полученной смеси добавляли нанопорошок Si_3N_4 в количестве 95 мас. % (в пересчете на состав $\text{Si}_3\text{N}_4\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3$) и высушивали при постоянном перемешивании при температуре 120°C до состояния густого геля. Полученный гель отжигали при температуре 300°C в течение 1 ч.

Результаты РФА порошковой смеси показывают, что пики, соответствующие оксидной фазе и Si_3N_4 , отсутствуют, что позволяет сделать вывод об их аморфном состоянии.

В процессе ЭИПС были получены образцы керамики серий 1, 2, 3 с плотностью 94.8% (2.73 г/см³), 95.5% (2.73 г/см³) и 96.4% (2.76 г/см³) соответственно. Образцы не имели видимых макродефектов.

Как видно из представленных на рис. 1 диаграмм ЭИПС “время (τ , с)—температура (t , °C)—приложенное давление (P , МПа)—давление вакуума (Vac , Па)”, при нагреве порошков наблюдается резкое снижение уровня вакуума, что свидетельствует о протекании химических реакций и диссоциации с поверхности образцов элементов, входящих в состав спекаемых керамик. Для образца серии 1 наблюдается резкое снижение уровня вакуума до величины, близкой к нулю в интервале температур 500–800°C (время процесса $\tau = 300\text{--}600$ с), и затем незначительное снижение уровня вакуума в интервале температур 1100–1200°C ($\tau = 1000\text{--}1080$ с) (рис. 1а). Первый минимум связан

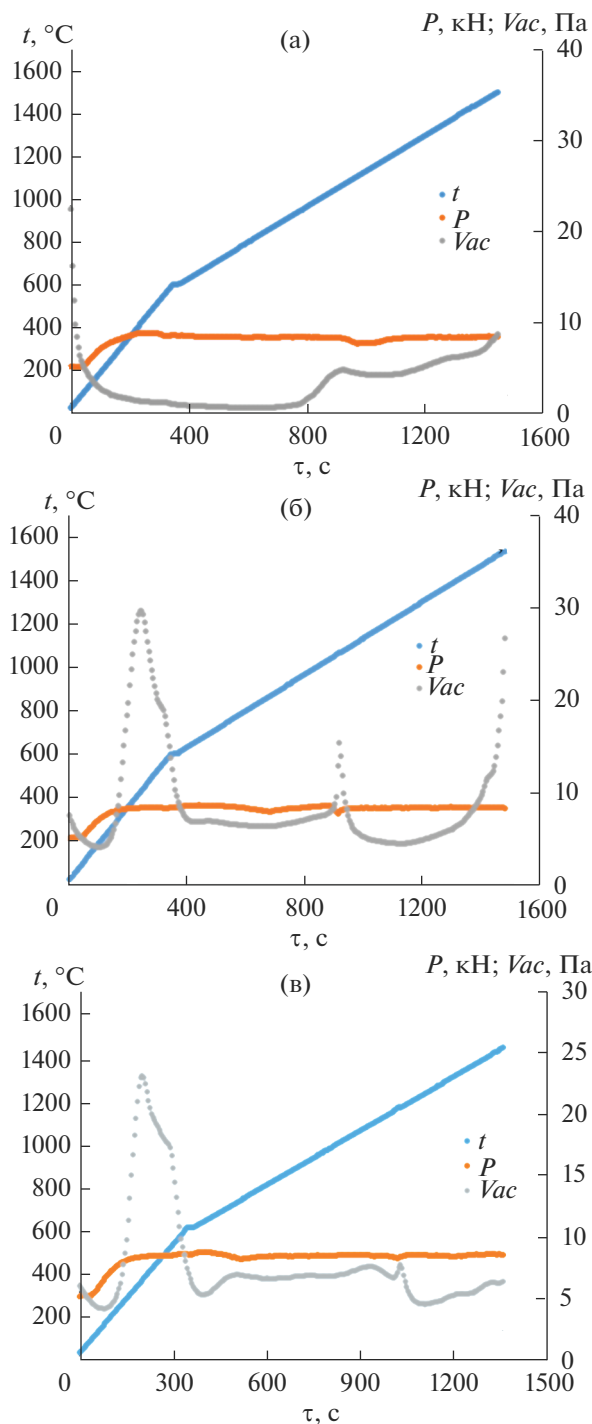


Рис. 1. Диаграммы зависимости температуры (t), давления пресса (P) и уровня вакуума (Vac) от времени процесса ЭИПС образцов керамики серий 1 (а), 2 (б) и 3 (в).

с разложением промежуточных продуктов синтеза оксидной добавки. Аналогичный двухстадийный характер уменьшения уровня вакуума наблюдается при ЭИПС образцов серий 2 и 3, но температурные интервалы протекания реакций

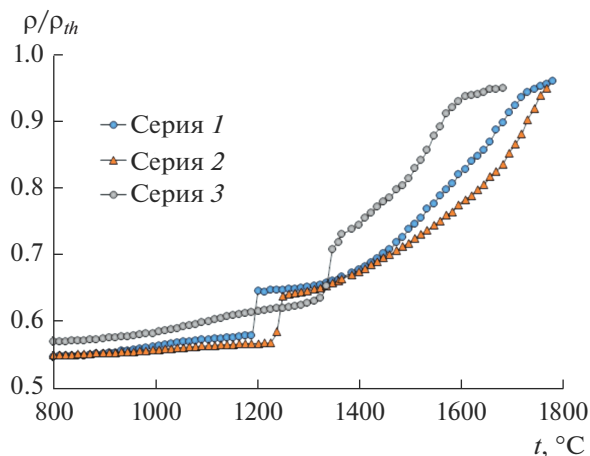


Рис. 2. Зависимости уплотнения образцов керамики от температуры нагрева в процессе ЭИПС.

диссоциации смещены в область больших температур нагрева, а интенсивность снижения вакуума в области низкотемпературного отжига оказывается меньше, чем для образца серии 1.

Анализ представленных на рис. 2 кривых уплотнения $\rho/\rho_{th}(t)$ показывает, что кинетика спекания схожа для всех образцов. Зависимости $\rho/\rho_{th}(t)$ имеют немонотонный характер с ярко выраженной стадией скачкообразной (“лавинообразной”) усадки при пониженных температурах нагрева. Стадия интенсивной усадки нанопорошков начинается при температурах ~1200, 1240 и 1350°C для образцов серий 1, 2 и 3, а завершается при температурах 1755, 1730 и 1610°C соответственно. Предельная величина уплотнения для всех образцов составляет 0.95–0.96, но достигается при различных температурах. Для образцов серий 1 и 2 температуры, при которых достигается максимальное уплотнение, составляют примерно 1740 и 1770°C соответственно. Керамика серии 3 достигает максимального уплотнения при температуре 1640°C. Таким образом, скорость уплотнения керамического образца серии 3 является самой высокой, а температура спекания – самой низкой.

По данным РФА, состав керамики представлен преимущественно кристаллической фазой $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ (PDF № 01-075-5608) и фазой $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ (PDF № 01-071-0623) (рис. 3). Содержание фазы $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ по оценкам, выполненным методом корундовых чисел, не превышает 2% в образцах серий 1 и 3 и 5% в керамике серии 2. Пики фазы $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ имеют небольшую интенсивность и уширены, что говорит о малом размере ОКР. Параметры элементарной ячейки фазы $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ имеют равные в пределах погрешности значения около $a = 8.87(1) \text{ \AA}$, $b = 5.49(1) \text{ \AA}$, $c = 4.85(1) \text{ \AA}$ для всех образцов, что соответствует $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ по базе дан-

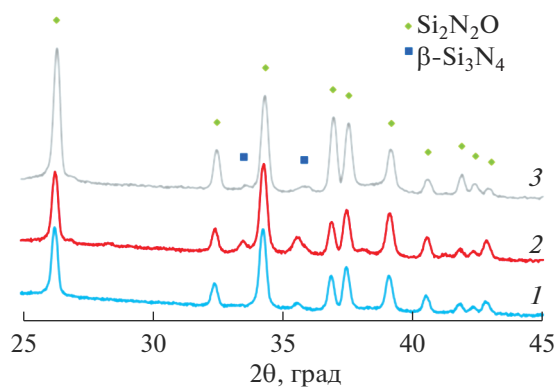


Рис. 3. Дифрактограммы образцов керамики серий 1–3.

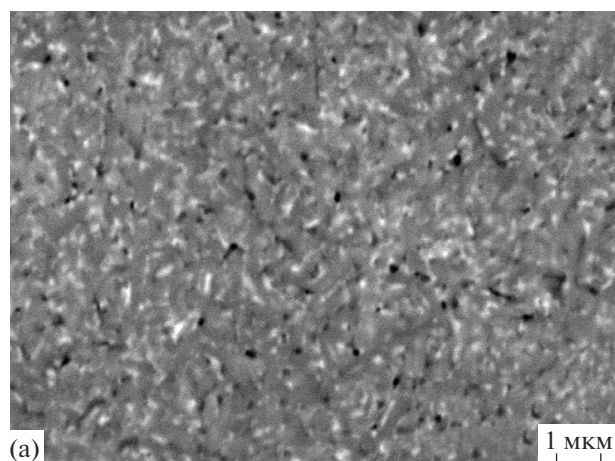
ных ICSD (№ 34025) и заметно ниже характерных параметров для O'-сиалона, имеющего ту же кристаллическую модификацию.

По нашему мнению, очень быстрая усадка порошковой смеси на начальной стадии ЭИПС может быть связана с лавинообразной кристаллизацией оксинитрида кремния из наноструктурированного нитрида кремния с адсорбированным на поверхности частиц кислородом. Различия температур, при которых этот процесс запускается, вероятно, связано с составом спекающей оксидной добавки. Аналогичные различия характерны и для спекания Si_3N_4 [16].

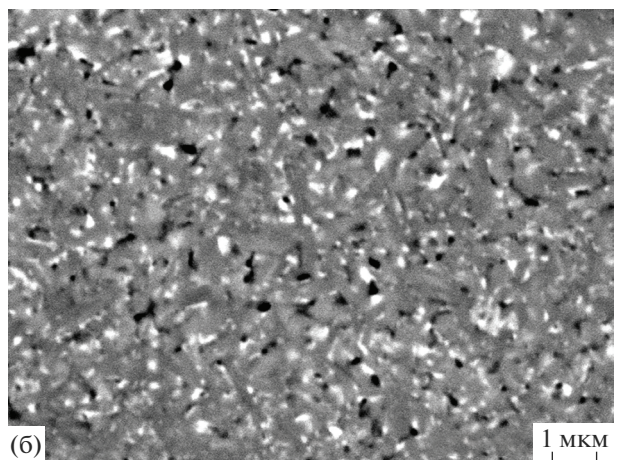
Параметры элементарной ячейки фазы $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ установить не удалось ввиду малости ее объемной доли и размеров ОКР, поэтому не исключено, что в ней содержатся примесные катионы Al^{3+} и Y^{3+} . В этом случае, по нашему мнению, корректнее говорить о фазе β -сиалона, изоморфной $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$. Дифракционные пики, соответствующие оксидам, не выявлены, что позволяет говорить об их аморфном состоянии. Размеры ОКР для всех образцов составляют 0.71–0.73 мкм.

Микроструктура спеченных образцов состоит из темно-серых зерен $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ размером менее 1 мкм (рис. 4), что коррелирует с оценкой ОКР. Между зернами $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ располагаются светлые частицы оксидов размером менее 0.5 мкм. В микроструктуре наблюдается остаточная нано- и микропористость; средний размер пор не превышает 0.3 мкм. В качестве примера на рис. 4в единичные крупные поры указаны желтыми стрелками.

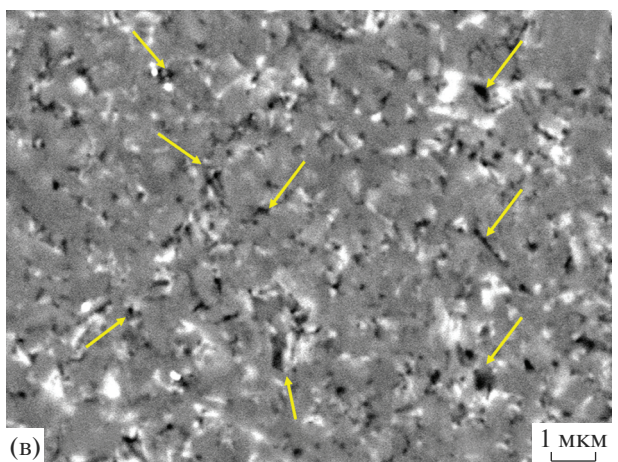
Микротвердость H_v образцов серий 1, 2, 3 составила 12.2 ± 0.7 , 13.3 ± 0.5 , 10.9 ± 0.6 ГПа соответственно. Минимальный коэффициент трещиностойкости K_{Ic} , рассчитанный по длине максимальной радиальной трещины, для образцов данных серий составил 1.5 ± 0.1 , 1.6 ± 0.2 и 1.2 ± 0.1 МПа $\text{м}^{1/2}$ соответственно. Низкие значения коэффициента трещиностойкости обусловлены,



(а)



(б)



(в)

Рис. 4. РЭМ-изображения поверхности образцов керамики серий 1 (а), 2 (б), 3 (в).

очевидно, наличием нано- и микропор в структуре, которые могут являться областями зарождения микротрещин при нагружении.

Для анализа механизмов высокоскоростного спекания использовали две взаимно дополняющих друг друга модели: модель Янга–Катлера [17]

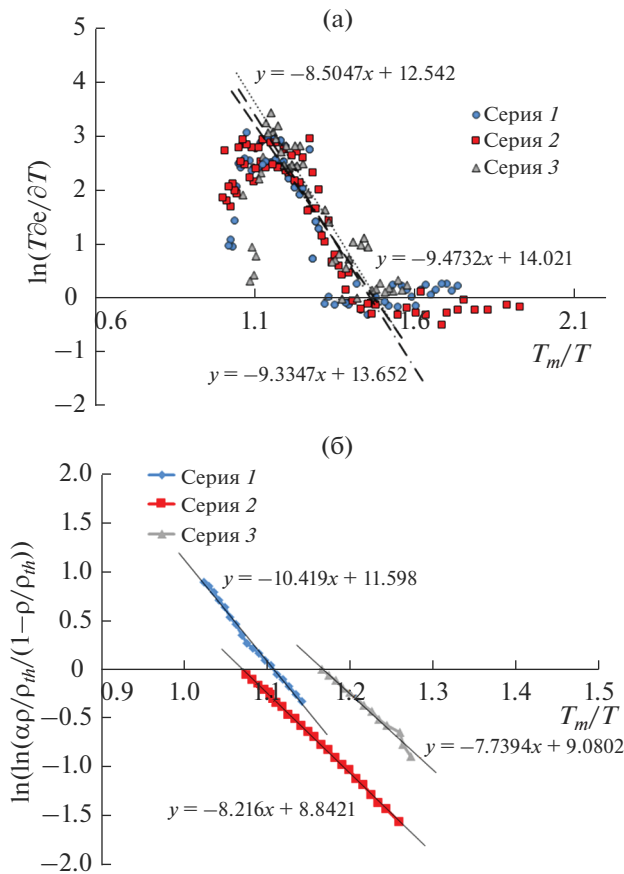


Рис. 5. Иллюстрация к расчету энергии активации ЭИПС в рамках модели Янга–Катлера (а), в рамках модели диффузного растворения пор (б).

и модель диффузионного растворения пор вблизи границ зерен в мелкозернистых материалах [14].

Модель Янга–Катлера описывает начальную стадию неизотермического спекания сферических частиц в условиях одновременного протекания процессов объемной и зернограничной диффузии, а также вязкого течения материала [17]. В соответствии с [17], угол наклона зависимости усадки от температуры в координатах $\ln(T\delta\epsilon/\delta T) - T_m/T$ соответствует эффективной энергии активации спекания mQ_{s1} , где m – коэффициент, зависящий от доминирующего механизма спекания ($m = 1/3$ для случая зернограничной диффузии, $m = 1/2$ для объемной диффузии, $m = 1$ для вязкого течения), T_m – температура плавления ($T_m = 1970$ К).

Зависимости $\ln(T\delta\epsilon/\delta T) - T_m/T$ на стадии интенсивной усадки для исследуемых образцов имеют традиционный двухстадийный характер (рис. 5а). Анализ полученных результатов показывает, что эффективная энергия активации ЭИПС (mQ_{s1}) на стадии интенсивной усадки составляет $\sim(7.7-9.5)kT_m$. В области высоких температур спекания угол наклона зависимости

$\ln(T\delta\epsilon/\delta T) - T_m/T$ становится отрицательным (рис. 5а) и для анализа кривых уплотнения корректнее использовать модель диффузионного растворения пор [17].

В рамках модели диффузионного растворения пор энергия активации спекания Q_{s2} может быть определена по углу наклона зависимости $\ln(\ln(\alpha\rho/\rho_{th}/(1-\rho/\rho_{th}))) - T_m/T$, где $\alpha = 0.5-0.62$ – коэффициент уплотнения прессовки, пропорциональный насыпной плотности порошков (рис. 5б). Проведенный анализ показал, что энергия активации Q_{s2} для образцов серий 1–3 составляет $\sim(7.7-10.4)kT_m$.

Таким образом, значения эффективной энергии активации mQ_{s1} , рассчитанной в рамках модели Янга–Катлера [17], и значения энергии активации Q_{s2} , рассчитанной в рамках модели диффузионного растворения пор, оказываются близки друг к другу. Это означает, что величина коэффициента m близка к единице ($m \sim 1$), что соответствует случаю вязкого течения материала в условиях горячего прессования.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом Печини получены порошковые смеси на основе нанесенных на поверхность частиц Si_3N_4 оксидов иттрия и алюминия в роли спекающей добавки состава $Al_2O_3-Y_2O_3$ в количестве 5 мас. % (в пересчете на оксидную фазу). Соотношение ионов Y^{3+} и Al^{3+} выбрано из расчета существующих стехиометрических фаз иттрий-алюминиевого перовскита $YAlO_3$, иттрий-алюминиевого оксида в моноклинной модификации $Y_4Al_2O_9$ и иттрий-алюминиевого граната $Y_3Al_5O_{12}$.

Методом ЭИПС получены образцы керамики, состоящие из кристаллических частиц Si_2N_2O размером около 0.7 мкм. Наибольшая твердость (13.3 ГПа) наблюдалась у образца с добавкой оксидов иттрия и алюминия в мольном соотношении $Y^{3+} : Al^{3+} = 2 : 1$, спеченного при температуре 1770°С.

С использованием модели Янга–Катлера и модели диффузионного растворения пор показано, что основным механизмом уплотнения порошков на стадии интенсивной усадки является процесс вязкого течения материала в условиях горячего прессования.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта президента РФ для молодых российских ученых – кандидатов наук № МК-4584.2021.1.3.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Wang Y., Hou Q., Tian L. et al. Effect of in situ Synthesis of Si₂N₂O on Microstructure and the Mechanical Properties of Fused Quartz Ceramic // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 7. P. 8725–8729.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.12.111>
2. Riley F.L. Silicon Nitride and Related Materials // *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. V. 83. P. 245–265.
<https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.2000.TB01182.X>
3. Ohashi M., Kanzaki S., Tabata H. Processing, Mechanical Properties, and Oxidation Behavior of Silicon Oxynitride Ceramics // *J. Am. Ceram. Soc.* 1991. V. 74. P. 109–114.
[https://doi.org/10.1016/0272-8842\(95\)00136-0](https://doi.org/10.1016/0272-8842(95)00136-0)
4. Radwan M., Kashiwagi T., Miyamoto Y. New Synthesis Route for Si₂N₂O Ceramics Based on Desert Sand // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2003. V. 23. P. 2337–2341.
[https://doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00040-2](https://doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00040-2)
5. Inagaki Y., Ohji T., Kanzaki S., Shigegaki Y. Fracture Energy of an Aligned Porous Silicon Nitride // *J. Am. Ceram. Soc.* 2000. V. 83. P. 1807–1809.
<https://doi.org/10.1111/J.1151-2916.2000.TB01468.X>
6. Kawai C., Yamakawa A. Effect of Porosity and Microstructure on the Strength of Si₃N₄: Designed Microstructure for High Strength, High Thermal Shock Resistance, and Facile Machining // *J. Am. Ceram. Soc.* 1997. V. 80. P. 2705–2708.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1997.tb03179.x>
7. Billy M., Boch P., Dumazeau C. et al. Preparation and Properties of New Silicon Oxynitride Based Ceramics // *Ceram. Int.* 1981. V. 7. № 1. P. 13–18.
[https://doi.org/10.1016/0272-8842\(81\)90033-X](https://doi.org/10.1016/0272-8842(81)90033-X)
8. Fruhstorfer J., Kerber F., Weigelt C. et al. Activated Reaction Synthesis of Silicon Oxynitride from Silica and Silicon Nitride // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. № 7. P. 8467–8475.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.044>
9. Tong Q., Wang J., Li Z., Zhou Y. Low-Temperature Synthesis/Densification and Properties of Si₂N₂O Prepared with Li₂O Additive // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2007. V. 27. № 16. P. 4767–4772.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.04.004>
10. Tokita M. Pulse Electric Current Synthesis and Processing of Materials // *Development of Advanced Spark Plasma Sintering (SPS) Systems and Its Industrial Applications* / Eds. Munir Z.A. et al. 2006. New Jersey: Wiley. P. 314.
11. Nishimura T., Xu X., Kimoto K., Hirosaki N., Tanaka H. Fabrication of Silicon Nitride Nanoceramics – Powder Preparation and Sintering: A Review // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2007. V. 8. P. 635–643.
<https://doi.org/10.1016/j.stam.2007.08.006>
12. Andreev P., Rostokina E., Alekseeva L. et al. Spark Plasma Sintering of Si₃N₄-YAG Nanocomposite // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2021. V. 1014. P. 1–4.
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/1014/1/012002>
13. Trigg M.B., Jack K.H. The fabrication of O'-Sialon Ceramics by Pressureless Sintering // *J. Mater. Sci.* 1988. V. 23. P. 481–487.
<https://doi.org/10.1007/bf01174673>
14. Чувильдеев В.Н., Болдин М.С., Дятлова Я.Г. и др. Сравнительное исследование горячего прессования и высокоскоростного электроимпульсного плазменного спекания порошков Al₂O₃/ZrO₂/Ti(C,N) // *Журн. неорганической химии.* 2015. Т. 60. № 8. С. 1088–1094.
15. Halder N.C., Wagner C.N.J. Separation of Particle Size and Lattice Strain in Integral Breadth Measurements // *Acta Crystallogr.* 1966. V. 20. P. 312–313.
<https://doi.org/10.1107/S0365110X66000628>
16. Petzow G., Herrmann M. Silicon Nitride Ceramics // *High Performance Non-Oxide Ceramics II. Structure and Bonding* / Ed. Jansen M. V. 102. Berlin: Springer, 2002.
https://doi.org/10.1007/3-540-45623-6_2
17. Young W.S., Cutler I.B. Initial Sintering with Constant Rates of Heating // *J. Am. Ceram. Soc.* 1970. V. 53. № 12. P. 659–663.
<https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1970.tb12036.x>