

УДК 547.245:541.64

## ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ СПЕКАЮЩЕЙ ДОБАВКИ CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (48 : 52 мас. %) НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ И СВОЙСТВА КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>

© 2022 г. К. А. Ким<sup>1</sup>, \*, А. С. Лысенков<sup>1</sup>, С. В. Федоров<sup>1</sup>,  
Н. В. Петракова<sup>1</sup>, М. Г. Фролова<sup>1</sup>, С. Н. Перевислов<sup>2</sup>, Ю. Ф. Каргин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова  
Российской академии наук, Ленинский пр., 49, Москва, 119334 Россия

<sup>2</sup>Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской  
академии наук, наб. Макарова, 2, Санкт-Петербург, 199034 Россия

\*e-mail: const552@gmail.com

Поступила в редакцию 25.03.2022 г.

После доработки 24.05.2022 г.

Принята к публикации 27.05.2022 г.

Керамика на основе Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> получена методом горячего прессования в интервале температур 1550–1650°C с использованием исходных порошков α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и спекающей добавки системы CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (48 : 52 мас. %). Приведены результаты дилатометрии, СЭМ и рентгенофазового анализа исходных порошков и керамики, микротвердость и плотность керамических образцов. Установлено, что спекающая добавка взаимодействует с Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с образованием Ca-α-SiAlON. При содержании 40 мас. % спекающей добавки нитрид кремния полностью переходит в Ca-α-SiAlON. Выявлены закономерности влияния количества спекающей добавки на свойства керамических образцов.

**Ключевые слова:** керамика, нитрид кремния, сиалон, горячее прессование, жидкофазное спекание

**DOI:** 10.31857/S0002337X22080048

### ВВЕДЕНИЕ

Конструкционные керамические материалы обретают все больший спрос ввиду своих уникальных свойств. В настоящее время керамические материалы применяются во многих технических отраслях, а также в медицине и науке. Особым спросом пользуется высокопрочная керамика на основе бескислородных соединений: карбиды кремния и бора, а также нитрид кремния [1, 2]. Несмотря на высокий спрос на изделия из высокопрочной керамики, их использование осложняют два главных фактора – дороговизна и сложность получения, обусловленные высокой температурой обжига. Одним из способов решения проблемы снижения температуры обжига является применение спекающих добавок, которые способствуют жидкофазному спеканию и уплотнению керамики при более низких температурах [3–8].

Нитрид кремния является одним из наиболее перспективных и востребованных видов керамики. Изделия на основе нитрида кремния обладают хорошими механическими характеристиками, высокой химической и термической стойкостью [9–14]. Ковалентный тип связи нитрида кремния обуславливает сложности с уплотнением и спеканием керамики на его основе ввиду низкой диффузионной активности материала. Для получения ке-

рамики на основе нитрида кремния с плотностью, близкой к теоретической, используют методы горячего и изостатического прессования со спекающими добавками, способствующими жидкофазному спеканию. Известны работы, в которых для получения нитридкремниевой керамики применялись спекающие добавки Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, YAG, MgO, TiO<sub>2</sub> [15–25], температура обжига при этом составляет не менее 1750°C. Свойства такой керамики определяют тип и концентрация используемой спекающей добавки, при этом в межзеренном пространстве образуются сиалоны и/или сложные оксиды.

Нитрид кремния, помимо существования в виде аморфной фазы (ультрадисперсные порошки), характеризуется образованием трех кристаллических модификаций: α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и γ-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Кристаллические структуры α- и β-модификаций нитрида кремния относятся к тригональной (пр. гр. *P31c*) и гексагональной (*P6<sub>3</sub>*) сингонии соответственно, а γ-модификация (*Fd3m*) – к кубической (синтезирована при высоких температурах и давлении 35 ГПа) [1, 2, 26]. Процесс перехода из α- в β-фазу сопровождается необратимыми структурными изменениями при температурах не менее 1600°C [27]. Консолидация нитрида кремния также сопровождается α–β-переходом. Выяснено, что процесс перехода α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, полученного

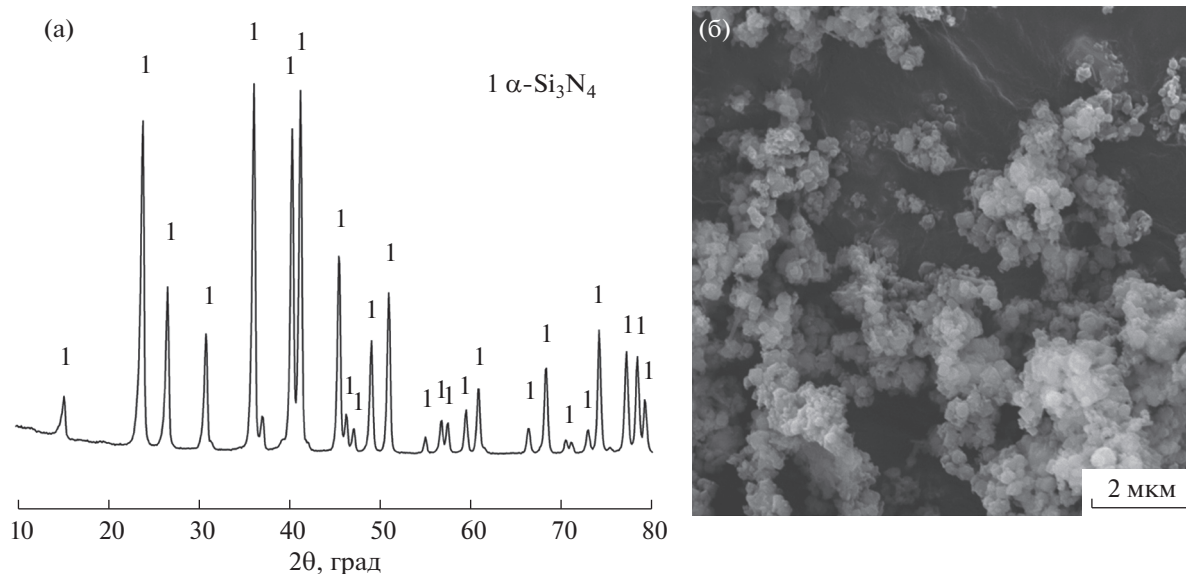


Рис. 1. Дифрактограмма исходного порошка  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (а) и его СЭМ-изображение.

газофазным осаждением, в  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  не происходит вплоть до  $1800^\circ\text{C}$  без использования спекающих добавок [27, 28]. Однако под воздействием высокого внешнего давления возможно получение плотной керамики  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ . В работе [29] описывается возможность  $\alpha \rightarrow \beta$ -перехода  $\text{Si}_3\text{N}_4$  при температуре  $1900^\circ\text{C}$  при давлении 5 ГПа. Методом горячего изостатического прессования были получены плотные образцы керамики  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  из исходного порошка  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  с размером зерна 0.1 мкм без использования спекающих добавок [29]. Подобные результаты описаны в работе [30], в которой образцы  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  получены с использованием порошка  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  при температуре  $1900^\circ\text{C}$  и давлении 5.5 ГПа.

Целью данной работы является получение керамики на основе нитрида кремния с использованием легкоплавкой спекающей добавки  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  эвтектического состава  $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 48 : 52$  мас. % с  $t_{\text{эвт}} = 1371^\circ\text{C}$  [31] и изучение влияния содержания добавки на фазовый состав и свойства образцов.

Таблица 1. Используемые составы

Образец	$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , мас. %	$\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ , мас. %
SN5	95	5
SN10	90	10
SN15	85	15
SN30	70	30
SN40	60	40
SN50	50	50

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения нитридкремниевой керамики использовали высокочистый порошок нитрида кремния (Ube Industries, Япония, марка SN-E10) с содержанием  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  не менее 95% и размерами частиц в диапазоне 70–250 нм (рис. 1).

Спекающую добавку эвтектического состава  $\text{CaO} : \text{Al}_2\text{O}_3 = 48 : 52$  мас. % получали методом твердофазного синтеза с использованием  $\text{CaCO}_3$  (“ч. д. а.”) и  $\text{Al}(\text{OH})_3$  (“ч. д. а.”). Исходные компоненты смешивали в планетарной мельнице в среде изопропилового спирта в течение 40 мин. В качестве мелющих тел использовали шары из  $\text{ZrO}_2$  диаметром 5 мм, массовое соотношение шаров к порошку – 5 : 1. Полученную суспензию сушили при температуре  $80^\circ\text{C}$ , затем проводили термообработку в муфельной печи при температуре  $1200^\circ\text{C}$  в течение 60 мин. Синтезированную добавку снова измельчали в планетарной мельнице и повторно проводили термообработку при температуре  $1200^\circ\text{C}$  в течение 60 мин. По данным РФА, полученная добавка представлена тремя фазами:  $\text{Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ ,  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  и  $\text{CaAl}_2\text{O}_4$  (рис. 2а) с размерами частиц в диапазоне 1–5 мкм (рис. 2б).

Порошки нитрида кремния и полученной спекающей добавки смешивали в разных соотношениях в среде изопропилового спирта с использованием мелющих шаров из  $\text{ZrO}_2$  в планетарной мельнице. Содержание спекающей добавки в смесях составляло от 5 до 50 мас. %. В табл. 1 указаны маркировки и составы исследуемых смесей порошков.

Полученные смеси порошков компактировали в виде цилиндрических заготовок диаметром 25 и высотой 8–10 мм в стальной пресс-форме и

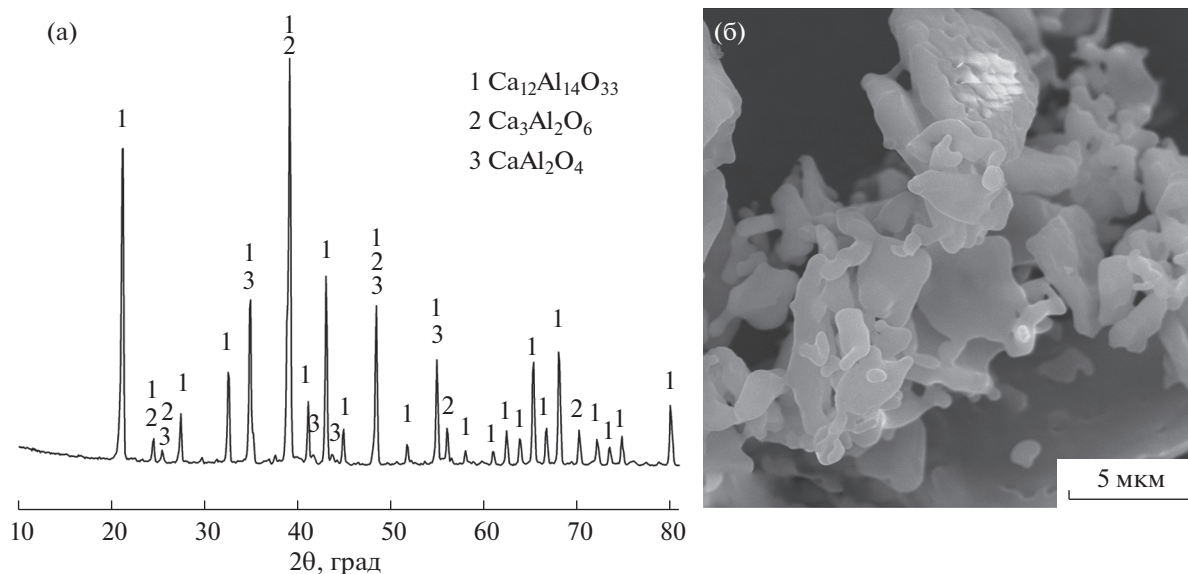


Рис. 2. Дифрактограмма (а) и СЭМ-изображение (б) порошка спекающей добавки  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$ .

обжигали методом горячего прессования в атмосфере азота в интервале температур  $1550-1650^\circ\text{C}$  при давлении 30 МПа и изотермической выдержке 1 ч. Выбор режима обжига обусловлен dilatометрическими исследованиями.

Фазовый анализ образцов проводили методом РФА (XRD ДРОН-3, излучение  $\text{CoK}\alpha$ ,  $\lambda = 1.79020 \text{ \AA}$ , скорость сканирования  $2\theta = 2$  град/мин) с использованием базы данных PDF-2, JCPDS-ICDD (набор 1–2012). Морфологию и микроструктуру изучали методом сканирующей электронной микроскопии (SEM, Tescan Vega II SBN), плотность определяли гидростатическим взвешиванием. Микротвердость по Виккерсу керамических образцов определяли с помощью микротвердомера Micro-hardness Tester 401/402 MVD Shanghai. Регистрацию кривых непрерывной усадки исходных смесей и определение ТКЛР керамических образцов проводили при помощи dilatометра NETZSCH DIL 402 C.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Согласно кривым непрерывной усадки, приведенным на рис. 3, температуры начала усадки образцов SN5 и SN10 составляют  $1468$  и  $1500^\circ\text{C}$  соответственно. У образца SN30 с большим содержанием добавки наблюдается ступенчатое изменение усадки при температурах  $1313$  и  $1503^\circ\text{C}$ . Видно, что изменение содержания добавки влияет на степень усадки исходных смесей, при этом наибольшее значение усадки наблюдается у образца SN30 ( $-17.12\%$ ).

После спекания образцы не являются однофазными, а их фазовый состав и соотношение фаз за-

висят от условий обжига. На рис. 4 приведены рентгенограммы керамических образцов SN5, SN10, SN15, SN30, полученных горячим прессованием при  $1600^\circ\text{C}$ . В образцах SN5 и SN10 заметно наличие фазы  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  (изменение ее содержания приведено в табл. 2), что согласуется с данными [32, 33] о влиянии добавки на  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращение  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Однако с увеличением концентрации добавки в образцах SN15 и SN30 происходит смещение характерных пиков  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  в сторону меньших углов  $2\theta$  с заметным уменьшением интенсивности (вставка к рис. 4). Анализ рентгенограмм синтезированных образцов указывает на то, что увеличение содержания добавки алюминатов кальция более 10 мас. % приводит к образованию  $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$  с одновременным уменьшением доли фазы  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ . Данное явление обусловлено взаимодействием спекающей добавки с нитридом кремния. Массовое соотношение  $\alpha$ - и  $\beta$ -фаз нитрида кремния и образующегося  $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$  в керамике с разным содержанием спекающей добавки, рассчитанное методом Ритвельда, представлено в табл. 2. Полученные данные показывают, что содержание  $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$  в керамических образцах существенно возрастает с увеличением температуры обжига и концентрации спекающей добавки.

Принято считать, что увеличение содержания спекающих добавок в керамике на основе нитрида кремния способствует интенсивному  $\alpha \rightarrow \beta$ -превращению в нем [32–34], поскольку  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  имеет более высокую скорость растворения в расплавах оксидных спекающих добавок [1]. Механизм  $\alpha\text{-}\beta$ -перехода нитрида кремния заключается в реакции растворения–осаждения, которая протекает в присутствии жидкой фазы [15]. В данном

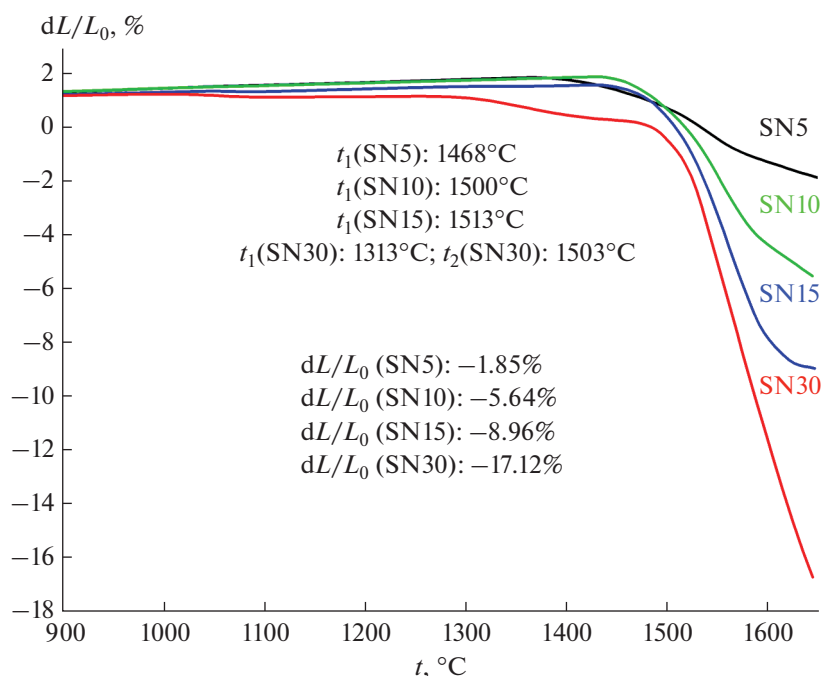


Рис. 3. Кривые непрерывной усадки образцов керамики  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , температура начала усадки и значения усадки образцов.

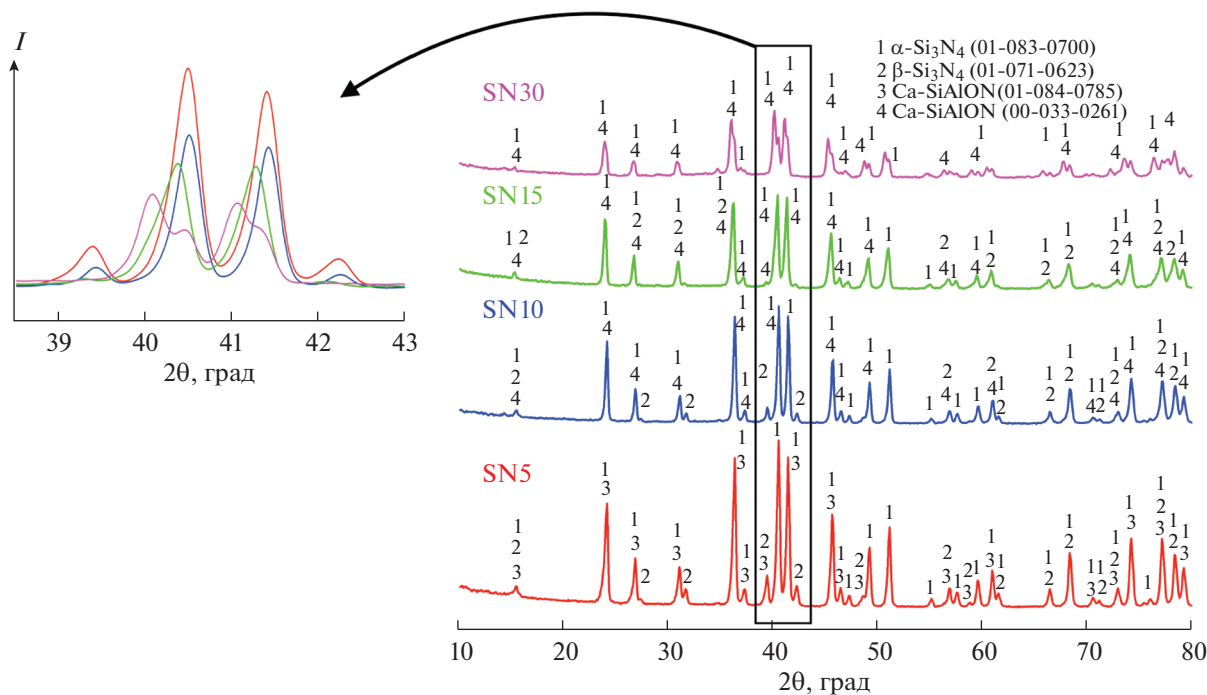


Рис. 4. Дифрактограммы образцов SN5, SN10, SN15, SN30 (температура обжига 1600°C).

случае следует обратить внимание на то, что при увеличении температуры и концентрации  $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  содержание  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  уменьшается, при этом наблюдалось образование  $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$ , объ-

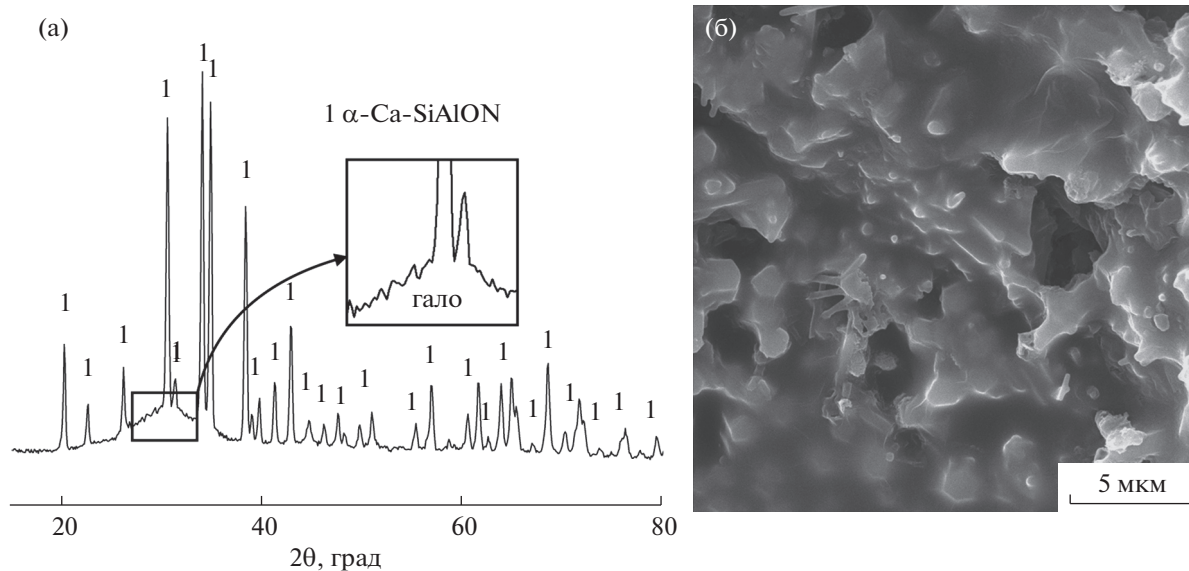
емная доля которого возрастала. Так, образцы, полученные горячим прессованием смеси SN40 при 1650°C, содержат 100 мас. %  $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$  и, по данным РФА, примесные фазы в них отсутствуют.

**Таблица 2.** Массовое соотношение фаз в образцах

Образец	$t, ^\circ\text{C}$	Содержание фаз, мас. %		
		$\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$	$\alpha\text{-Ca-SiAlON}$
SN5	1550	92.8	7.2	—
	1600	83.8	10.2	6
	1650	21.9	70.1	8
SN10	1550	83	6	11
	1600	75.8	10.2	14
	1650	51.9	24.7	16.2
SN15	1550	89	—	11
	1600	77.2	5.8	17
	1650	67	8	25
SN30	1550	48.2	—	51.8
	1600	32.1	—	67.9
	1650	20.3	—	79.7
SN40	1550	25.5	—	74.5
	1600	12.2	—	87.8
	1650	—	—	100
SN50	1550	—	—	100

Согласно данным о фазовых взаимоотношениях в системе  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{—AlN—CaO}$ , твердые растворы со структурой  $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$  существуют в широкой области составов  $(\text{M}_x\text{Si}_{12}\text{—}(m+n)\text{Al}_{m+n}\text{O}_n\text{N}_{16-n})$ , для кислородсодержащего  $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$   $0.3 \leq x \leq 1.4$  по разрезу  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{—CaO}\cdot 3\text{AlN}$  [35]. Так, в работе [36] описывается возможность получения фазы  $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$  с использованием исходных порошков  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{AlN}$ , при этом содержание фазы  $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$  в образцах, полученных при

$1650^\circ\text{C}$ , составило 87 мас. %. В [9] также установлено образование фазы  $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$  при использовании  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  и спекающей добавки системы  $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—AlN}$ . Использование  $\text{AlN}$  способствует более полному превращению оксидной добавки в  $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$ . Следует отметить, что в системе  $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—Si}_2\text{ON}_2$  (в отсутствие  $\text{AlN}$  в качестве исходного компонента), являющейся частным сечением квазичетверной системы  $\text{CaO—Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—Si}_3\text{N}_4$ , обнаружены непрерыв-

**Рис. 5.** Дифрактограмма (а) и СЭМ-изображение (б) образца SN50.



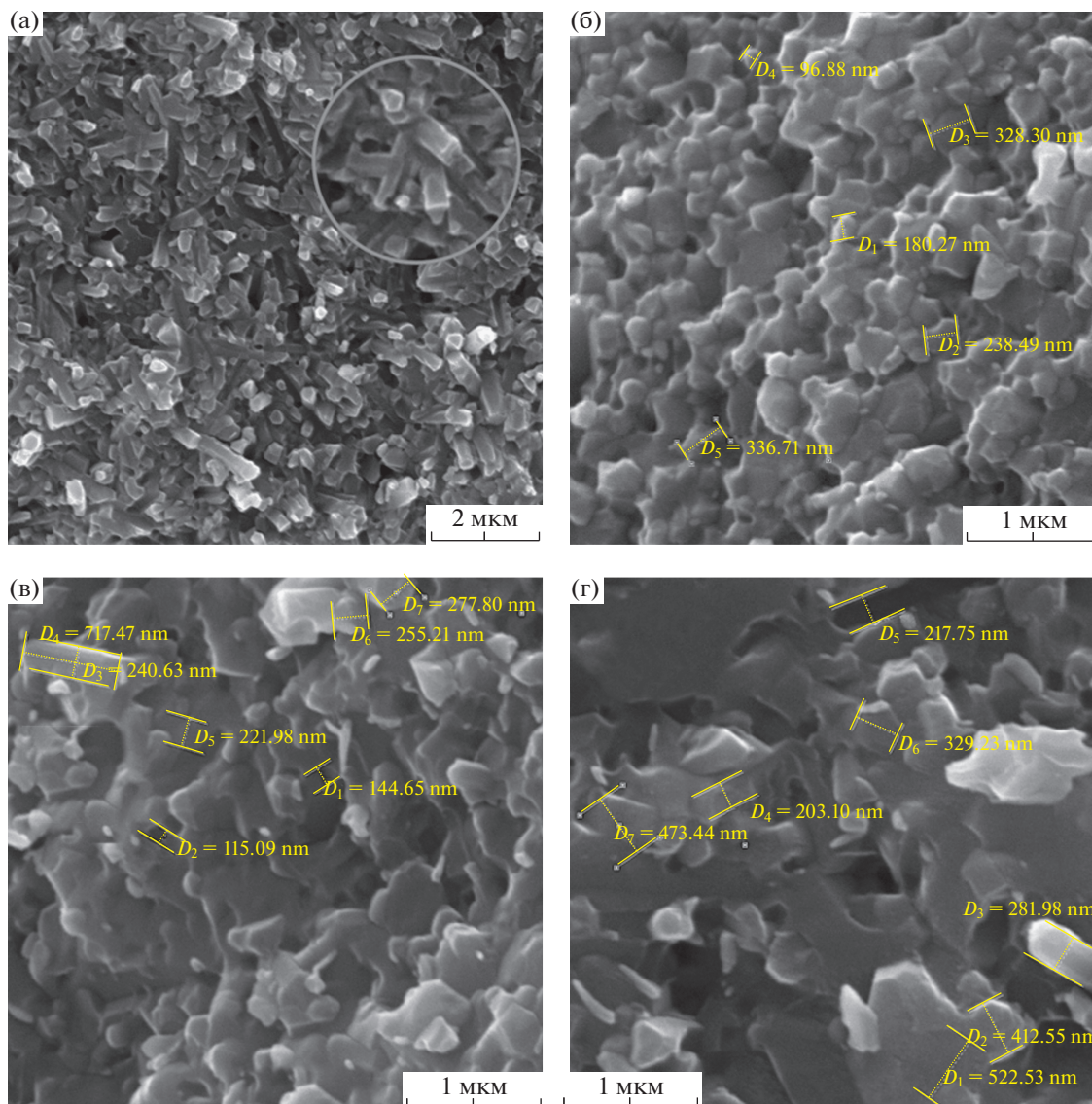


Рис. 6. СЭМ-изображения сколов керамики ( $t = 1650^\circ\text{C}$ ): а – SN5, б – SN15, в – SN30, г – SN40.

ные твердые растворы  $\text{Ca}_3\text{Si}_2\text{O}_4\text{N}_2\text{--Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$  и новое соединение  $\text{CaSi}_2\text{O}_2\text{N}_2$ , а  $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$  не образуется [37, 38]. Поскольку в данной работе мы не используем в качестве исходного компонента нитрид алюминия, очевидно, что образование  $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$  обусловлено протеканием процессов карботермического восстановления-азотирования образующихся промежуточных продуктов взаимодействия  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с расплавом добавки алюминатов кальция в атмосфере азота. Восстановительная атмосфера ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ , пар  $\text{C}$ ) в камере печи обусловлена тем, что нагреватель и оснастка горячего пресса выполнены из углерода.

Керамические образцы из смесей с содержанием 50 мас. % спекающей добавки алюминатов кальция горячим прессованием получить не уда-

лось. Ввиду образования большого количества жидкой фазы в процессе обжига при  $1550^\circ\text{C}$  расплав практически полностью вытек из пресс-формы и кристаллизовался. Данные РФА образца SN50 показывают присутствие в нем 100%  $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$  (рис. 5а). При этом широкое и достаточно интенсивное характерное гало на дифрактограмме позволяет сделать вывод о присутствии аморфной фазы (по-видимому, стеклообразной). Присутствие аморфной фазы в образце SN50 отчетливо заметно на снимке СЭМ (рис. 5б), на котором слабовыраженные обособленные зерна кристаллического  $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$  окружены сглаженными стекловидными межзеренными прослойками.

Характерные вытянутые зерна на микрофотографии сколов керамики SN5 (рис. 6а), полученной при  $1650^\circ\text{C}$ , по-видимому, соответст-

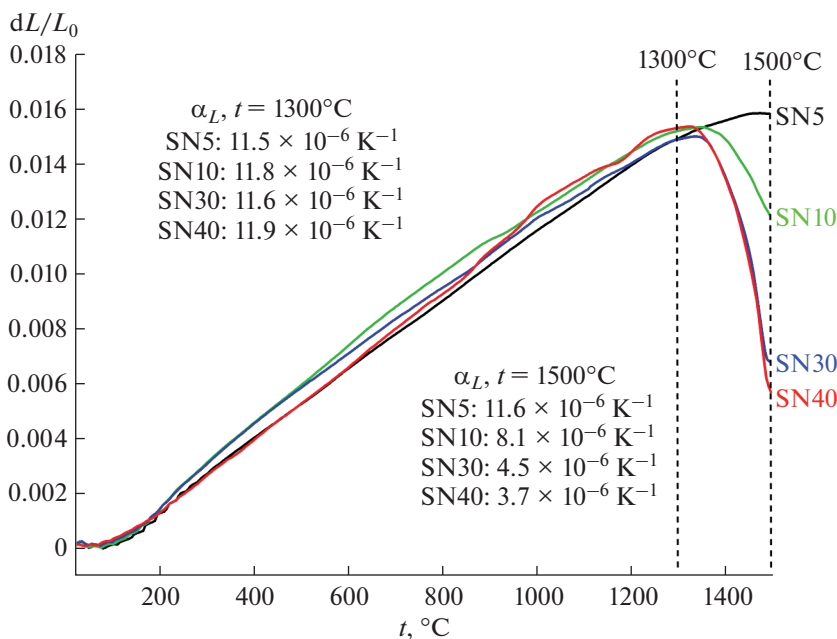


Рис. 7. Кривые линейного термического расширения образцов керамики, значения  $\alpha_L$  при 1300 и 1500°C.

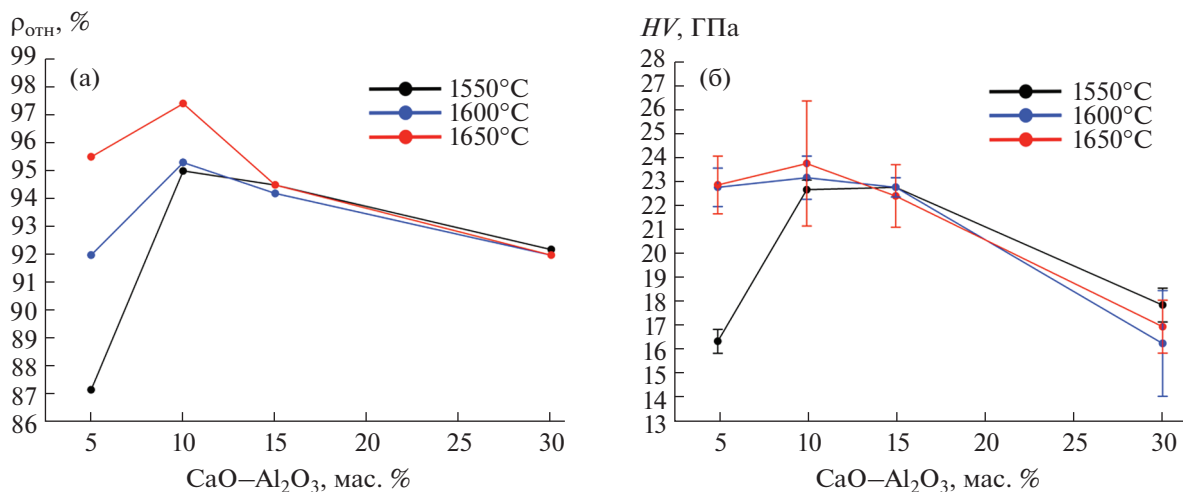


Рис. 8. Результаты испытаний образцов керамики  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $t_{\text{обж}} = 1550\text{--}1650^\circ\text{C}$ ): а – относительная плотность, б – микротвердость по Виккерсу.

ют  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ , что согласуется с данными РФА. Образцы SN15 и SN30, содержащие Ca- $\alpha\text{-SiAlON}$  и  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , имеют более равноосную форму зерен с размерами не более 1.5 мкм (рис. 6б, 6в). Как видно на рис. 6, спекание горячим прессованием смесей SN5–SN40 со спекающей добавкой алюминатов не приводит к рекристаллизации исходных зерен нитрида кремния и образующегося Ca- $\alpha\text{-SiAlON}$ . Размер зерен при содержании добавки менее 40 мас. % составляет до 0.5 мкм, в то время как в керамике SN40 наблюдается рекристаллизация и изменение формы кристаллов (рис. 6г).

Применение более высокотемпературных спекающих добавок для получения керамики  $\text{Si}_3\text{N}_4$  обеспечивает размер зерен 2–3 мкм [39–43].

Результаты анализа термического расширения керамических образцов представлены на рис. 7. Значения коэффициента термического расширения образцов при 1300°C сопоставимы, однако при дальнейшем увеличении температуры происходит процесс усадки образцов SN10, SN30 и SN40. Наибольшие значения усадки наблюдались у образцов SN30 и SN40. Это, очевидно, может быть связано с присутствием в образцах аморфной фа-

зы (стеклофазы), которая становится пластичной выше 1350°C, содержание которой увеличивается по мере повышения концентрации оксидной добавки.

Результаты измерений относительной плотности и микротвердости по Виккерсу полученных образцов керамики приведены на рис. 8. Видно, что на уплотнение образцов керамики с содержанием добавки до 10 мас. % основное влияние оказывает температура спекания — наблюдается существенное увеличение относительной плотности при повышении температуры в интервале 1550–1600°C. При концентрации спекающей добавки свыше 10 мас. % происходит снижение плотности керамики, что связано с образованием аморфной фазы в области межзеренных границ и увеличением содержания Са- $\alpha$ -сиалона. Исходя из снимков СЭМ также можно предположить рекристаллизацию с возникновением внутренней пористости как один из факторов снижения относительной плотности. Подобные результаты обсуждаются в работе [44], в которой было установлено, что увеличение массовой доли сиалона приводит к рекристаллизации зерен. Результаты измерения микротвердости полученных керамических образцов показывают аналогичный характер изменения: при содержании добавки до 10 мас. % микротвердость увеличивается, а выше 10 мас. % уменьшается (рис. 8б). Очевидно, это обусловлено изменением фазового состава керамики и увеличением доли аморфной (стеклообразной) фазы.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено влияние содержания спекающей добавки системы СаО–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (48 : 52 мас. %) от 5 до 50 мас. % на свойства керамики Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, полученной методом горячего прессования в интервале температур 1550–1650°C. Установлено, что увеличение плотности и микротвердости керамических образцов при содержании добавки алюминатов кальция до 10 мас. % обусловлено  $\alpha$ – $\beta$ -превращением нитрида кремния. При увеличении содержания добавки более 10 мас. % в результате взаимодействия расплава алюминатов кальция с нитридом кремния образуется Са- $\alpha$ -SiAlON и содержание  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> снижается практически до 0. Керамика, состоящая на 100% из Са- $\alpha$ -SiAlON, получена при содержании добавки 40 мас. % обжигом при температуре 1650°C.

При увеличении содержания спекающей добавки СаО–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> более 10 мас. % наблюдается снижение плотности и микротвердости образцов вследствие образования и увеличения объемной доли межзеренной аморфной фазы (стеклофазы). Среди изученных образцов наилучшие свойства отмечаются у SN10, полученного при 1650°C:  $\rho_{\text{отн}} = 97.4\%$  (3.13 г/см<sup>3</sup>),  $HV = 23.8 \pm 2.6$  ГПа.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, проект № 20-03-00455а.

Методическая часть работы (РФА, СЭМ, дилатометрия, микротвердость по Виккерсу, плотность) выполнялась в соответствии с государственным заданием № 075-00715-22-00.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шевченко В.Я., Баринов С.М. Техническая керамика. М.: Наука, 1993. 187 с.
2. Гузман И.Я. Химическая технология керамики. М.: Стройматериалы, 2003. 496 с.
3. Перевислов С.Н. Механизм жидкофазного спекания карбида и нитрида кремния с оксидными активизирующими добавками // Стекло и керамика. 2013. № 7. С. 34–38.
4. Liao S., Zhou L., Jiang C., Wang J., Zhuang Y., Li S. Thermal Conductivity and Mechanical Properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramics with Binary Fluoride Sintering Additives // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. № 14. P. 6971–6982.
5. Tomkovich M.V. Sintering and Properties of Materials Based on Nanosized Silicon Nitride Powder // J. Phys.: Conf. Ser. 2021. V. 1942. № 1. P. 012040.
6. Lee C.E., Kim M.J., Park Y.J., Ko J.W., Kim H.N., Bae S. The Effect of Silicon Particle Size on the Characteristics of Porous Sintered Reaction Bonded Silicon Nitride // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2021. V. 101. P. 105647.
7. Dai Q., He D., Meng F., Liu P., Liu X. Dielectric Constant, Dielectric Loss and Thermal Conductivity of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramics by Hot Pressing with CeO<sub>2</sub>–MgO as Sintering Aid // Mater. Sci. Semicond. Process. 2021. V. 121. P. 105409.
8. Ye C.C., Wei W.Q., Fu X., Wang C.H., Ru H.Q. Effect of Sintering Activation Energy on Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Composite Ceramics // Ceram. Int. 2022. V. 48. № 4. P. 4851–4857.
9. Каргин Ю.Ф., Лысенков А.С., Ивичева С.Н., Загоржевский В.В., Боровинская И.П., Куцев С.В., Солнцев К.А. Керамика Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с модифицирующими добавками фаз системы СаО–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–AlN, полученная горячим прессованием // Неорган. материалы. 2012. Т. 48. № 11. С. 1291–1296.
10. Lysenkov A.S., Ivicheva S.N., Titov D.D., Kargin Y.F., Kim K.A., Frolova M.G., Danilin K.D. Silicon Nitride Ceramics with Light-Melting Sintering Additive in CaO–TiO<sub>2</sub> System // IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 2019. V. 525. № 1. P. 012080.
11. Yang J.F., Ohji T., Kanzaki S., Díaz A., Hampshire S. Microstructure and Mechanical Properties of Silicon Nitride Ceramics with Controlled Porosity // J. Am. Ceram. Soc. 2002. V. 85. № 6. P. 1512–1516.
12. Hampshire S. Silicon Nitride Ceramics—Review of Structure, Processing and Properties // J. Achiev. Mater. Manuf. 2007. V. 24. № 1. P. 43–50.
13. Petzow G., Herrmann M. Silicon Nitride Ceramics // High Performance Non-Oxide Ceramics II. 2002. P. 47–167.
14. Liu X.J., Huang Z.Y., Ge Q.M., Sun X.W., Huang L.P. Microstructure and Mechanical Properties of Silicon



- Nitride Ceramics Prepared by Pressureless Sintering with MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–SiO<sub>2</sub> as Sintering Additive // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2005. V. 25. № 14. P. 3353–3359.
15. Андреевский Р.А. Нитрид кремния – синтез и свойства // *Успехи химии.* 1995. Т. 64. № 4. С. 311–329.
  16. Перевислов С.Н., Чупов В.Д. Получение высокоплотных материалов на основе ультрадисперсного порошка нитрида кремния // *Огнеупоры и техническая керамика.* 2010. № 3. С. 17–23.
  17. Bai X., Huang C., Wang J., Zou B., Liu H. Fabrication and Characterization of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Reinforced Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Based Ceramic Tool Materials // *Ceram. Int.* 2015. V. 41. № 10. P. 12798–12804.
  18. Dang J., Zhang H., Ming W., An Q., Chen M. New Observations on Wear Characteristics of Solid Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramic Tool in High Speed Milling of Additive Manufactured Ti<sub>6</sub>Al<sub>4</sub>V // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 5. P. 5876–5886.
  19. Andreev P.V., Rostokina E.Y., Alekseeva L.S., Murashov A.A., Boldin M.S., Balabanov S.S. Spark Plasma Sintering of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>–YAG Nanocomposite // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2021. V. 1014. № 1. P. 012002.
  20. Nakatani M., Ando K., Houjou K. Oxidation Behaviour of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System Ceramics and Effect of Crack-Healing Treatment on Oxidation // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2008. V. 28. № 6. P. 1251–1257.
  21. Kuzin V.V., Grigoriev S.N., Fedorov S., Fedorov M. Surface Defects Formation in Grinding of Silicon Nitride Ceramics // *Appl. Mech. Mater.* 2015. V. 752. P. 402–406.
  22. Yan F.Q., Chen F., Shen Q., Zhang L.M. Spark Plasma Sintering of α-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramics with MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as Sintering Additives // *Key Eng. Mater.* 2007. V. 351. P. 176–179.
  23. Guo W.M., Wu L.X., Ma T., You Y., Lin H.T. Rapid Fabrication of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramics by Reaction-Bonding and Pressureless Sintering // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2016. V. 36. № 16. P. 3919–3924.
  24. Wani M.F., Khan Z.A., Hadfield M. Effect of Sintering Additives and Reinforcement on Microhardness Values of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramics and Composites // *J. Adv. Res. Mech. Eng.* 2010. V. 1. № 1. P. 52–59.
  25. Kim K.A., Lysenkov A.S., Titov D.D., Petrakova N.V., Frolova M.G., Ivicheva S.N., Kargin Y.F. Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramics with Sintering Additive of MnO–TiO<sub>2</sub> // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2021. V. 1942. № 1. P. 012037.
  26. Zerr A., Miehe G., Serghiou G., Schwarz M., Kroke E., Riedel R., Boehler R. Synthesis of Cubic Silicon Nitride // *Nature.* 1999. V. 400. № 6742. P. 340–342.
  27. Гнесин Г.Г. Бескислородные керамические материалы. Киев: Техника, 1987. 152 с.
  28. Андреевский Р.А., Спивак И.И. Нитрид кремния и материалы на его основе. М.: Металлургия, 1984.
  29. Tanaka I., Pezzotti G., Okamoto T., Miyamoto Y., Koizumi M. Hot Isostatic Press Sintering and Properties of Silicon Nitride without Additives // *J. Am. Ceram. Soc.* 1989. V. 72. № 9. P. 1656–1660.
  30. Hou Z., Wang H., Yang Y. N., Song X., Chen S., Wan S., Chen B. High-Pressure Synthesis of High-Performance Submicron-Sized Polycrystalline β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Bulk without Additives // *Ceram. Int.* 2020. V. 46. № 8. P. 12449–12457.
  31. Mikhailov G.G., Zhrebtsov D.A. On the Interaction of Calcium and Oxygen in Liquid Iron // *Mater. Sci. Forum.* 2016. V. 843. P. 52–61.
  32. Luo C., Zhang Y., Deng T. Pressureless Sintering of High-Performance Silicon Nitride Ceramics at 1620°C // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 20. P. 29371–29378.
  33. Bahrami S., Zakeri M., Faeghinia A., Rahimpour M.R. Effect of the Alfa Content on the Mechanical Properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/BAS Composite by Spark Plasma Sintering // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 756. P. 76–81.
  34. Kong J.H., Ma H.J., Jung W.K., Hong J., Jun K., Kim D.K. Self-Reinforced and High-Thermal Conductivity Silicon Nitride by Tailoring α–β Phase Ratio with Pressureless Multi-Step Sintering // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 9. P. 13057–13064.
  35. Huang Z., Wu L. Phase Equilibria Diagrams of High-Temperature Non-oxide Ceramics. Singapore: Springer, 2018.
  36. Li Y.W., Wang P.L., Chen W.W., Cheng Y.B., Yan D.S. Phase Formation and Microstructural Evolution of Ca α-Sialon Using Different Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Starting Powders // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2000. V. 20. № 11. P. 1803–1808.
  37. Cao G.Z., Huang Z.K., Fu X.R., Yan D.S. Phase Equilibrium Studies in Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O-Containing Systems: I. Phase Relations in the Si<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System // *Int. J. High Technol. Ceram.* 1985. V. 1. № 2. P. 119–127.
  38. Huang Z.K., Sun W.Y., Yan D.S. Phase Relations of the Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>–AlN–CaO System // *J. Mater. Sci. Lett.* 1985. V. 4. P. 255–259.
  39. Wu L.X., Zhu L.L., You Y., Lin R.L., Liu Q.Q., Guo W.M., Plucknett K.P. Fabrication and Properties of Pressure-Sintered Reaction-Bonded Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Ceramics with Addition of Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–MgO–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. № 1. P. 935–942.
  40. Qadir A., Fogarassy Z., Horváth Z. E., Balazsi K., Balazsi C. Effect of the Oxidation of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Powder on the Microstructural and Mechanical Properties of Hot Isostatic Pressed Silicon Nitride // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. № 12. P. 14601–14609.
  41. Tatarko P., Lojanová Š., Dusza J., Šajgalík P. Influence of Various Rare-Earth Oxide Additives on Microstructure and Mechanical Properties of Silicon Nitride-Based Nanocomposites // *Mater. Sci. Eng., A.* 2010. V. 527. № 18–19. P. 4771–4778.
  42. Ye C.C., Ru H.Q., Qin Z.B., Zhao S.W., Jia H.S., Chen D.L. Silicon Nitride Composites with Magnesia and Alumina Additives: Toughening Mechanisms and Mechanical Properties // *Mater. Sci. Eng., A.* 2020. V. 779. P. 139140.
  43. Liu N., Zhang J., Duan Y., Li X., Dong S. Effect of Rare Earth Oxides Addition on the Mechanical Properties and Coloration of Silicon Nitride Ceramics // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2020. V. 40. № 4. P. 1132–1138.
  44. Cai Y. Synthesis and Characterization of Nitrogen-Rich Calcium α-Sialon Ceramics. *Inst. für Fys. Kemi, Oorgan. Kemi och Strukturkemi*, 2009.