

## ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ НИТРИДА КРЕМНИЯ

Дан краткий обзор существующих способов получения высокопористых материалов из нитрида кремния. Описаны возможности метода, основанного на консолидации предварительно подготовленных элементов из термопластичного шликера с тиксотропными реологическими свойствами. Различные сочетания теплового и механического воздействия при консолидации элементов в виде стружки могут приводить к различному распределению пористости по объему получаемых изделий.

**Ключевые слова:** реакционно-спеченный нитрид кремния (РСНК), термопластичный шликер, консолидация предварительно изготовленных элементов.

### ВВЕДЕНИЕ

Разработке технологии получения пористых керамических материалов на основе нитрида кремния посвящено много работ. При этом используют разнообразные выгорающие добавки и наполнители [1–6], методы вспучивания суспензий или введения керамических порошков в готовую органическую пену [7], метод нанесения суспензии на ячеистую пенополиуретановую подложку [8]. Обычно порообразователь — это органическое вещество (выгорающая добавка), удаляемое, как правило, на ранних стадиях термообработки.

В последние годы разработаны новые способы и получили развитие известные технологии. С использованием исходного порошка  $\text{Si}_3\text{N}_4$  применяют частичное спекание, спекание с выгорающими добавками и частичное горячее прессование [2], экструзию с органическими связками [9], гелевое литье (gel-casting) [10, 11]. Распространены литье и замораживание водных суспензий (freeze-casting) [12, 13]; в последнем случае возможно создание ориентированной пористости [14]. Удлиненные (но не ориентированные) поры получены [15] за счет применения органических волокон в качестве выгорающей добавки, такая форма пор позволяет увеличить проницаемость. Радиопрозрачный пористый материал изготавливают спеканием — окислением порошка  $\text{Si}_3\text{N}_4$  на воздухе (oxidation bonding) [16, 17].

Технологии получения пористых материалов на основе реакционно-спеченного нитрида кремния (РСНК) также интенсивно развива-

ются. Однако пористые материалы из нитрида кремния, изготовленные из порошка кремния, имеют небольшую пористость (40–60 %) [18, 19].  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -материалы пористостью около 70 % получают восстановлением и азотированием диоксида кремния [20, 21].

Высокопористый  $\text{Si}_3\text{N}_4$  может быть основой теплоизоляционных материалов, стойких к термоудару. При увеличении пористости материала от 40 до 60 % наблюдается снижение теплопроводности от 7–8 до 2 Вт/(м·К) [1]. Получен материал  $\text{Si}_3\text{N}_4$ – $\text{SiO}_2$  пористостью 60–80 %, имеющий теплопроводность 0,08–0,10 Вт/(м·К) [22]. Авторы статьи [23] методом замораживания суспензии изготовили пористый нитрид кремния, золь-гель методом импрегнировали в него диоксид кремния и в результате получили материал теплопроводностью при комнатной температуре 0,043 Вт/(м·К).

Недостаток высокопористых материалов на основе тугоплавких соединений, полученных перечисленными методами, — большие размеры пор, что обуславливает их низкую стойкость к окислению. Неслучайно появились работы по созданию плотных покрытий на пористых  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -материалах [24]. Следует отметить, однако, что окисление высокопористого нитрида кремния по определенному режиму может улучшить его механические и диэлектрические свойства [25]. Новые возможности дает технология получения пористых материалов из РСНК, основанная на консолидации предварительно изготовленных элементов из термопластичного шликера.

### КОНСОЛИДАЦИЯ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО ШЛИКЕРА

Для создания высокопористых материалов на основе РСНК применяется метод теплового формования пористых заготовок из предварительно



В. Г. Гилёв

E-mail: xray@pm.pstu.ac.ru

изготовленных элементов из термопластичного шликера. В простейшем случае используется стружка, полученная токарной обработкой охлажденных отливок из термопластичного шликера [26–31]. Типичная стружка в виде спиралей показана на рис. 1.

Формование пористых структур из предварительно изготовленных элементов из шликера возможно в том случае, если шликер в разогретом состоянии представляет собой дисперсную систему, обладающую тиксотропными реологическими свойствами [31] (рис. 2). Авторы публикаций [26–31] использовали термопластичный шликер на основе порошка кремния ( $KrO$  или  $Kr1$ ). В качестве термопластичной связки применяли смесь парафина с 15 мас. % пчелиного воска. Для улучшения тиксотропных свойств шликера использовали добавки дисперсного порошка нитрида кремния, полученного плазмохимическим синтезом. Формование материалов и изделий из такой шихты осуществляли при нагреве до 100–150 °С без приложения давления или при небольшом давлении — до 50 кПа путем наложения груза. Далее производили отгонку связки и реакционное спекание в азотсодержащей атмосфере. Заготовки при этом сохраняли свои форму и размеры.

Этот метод позволяет получать регулируемую пористость нитридкремниевого материала в пределах 40–90 %, регулировать размеры и форму пор подбором размеров и формы элементов шихты, а также распределение пористости по объему изделия. На пористость прежде всего влияют давление прессования, состав шликера и условия нагрева [27, 28, 31]. От условий теплообмена шихты с оснасткой или окружающей средой существенно зависит не только общая пористость, но и распределение пористости в изделии.

### РЕГУЛИРОВАНИЕ ПОРИСТОСТИ ПО ОБЪЕМУ ИЗДЕЛИЯ ПРИ КОНСОЛИДАЦИИ ЭЛЕМЕНТОВ ИЗ ТЕРМОПЛАСТИЧНОГО ШЛИКЕРА

Различные сочетания теплового и механического воздействия дают возможность регулировать распределение пористости по объему заготовки. На рис. 3–6 показаны схемы возможного сочетания теплового и механического воздействия при консолидации элементов стружки из термопластичного шликера и получаемое при этом распределение пористости. Контурные и сплошные стрелки схе-

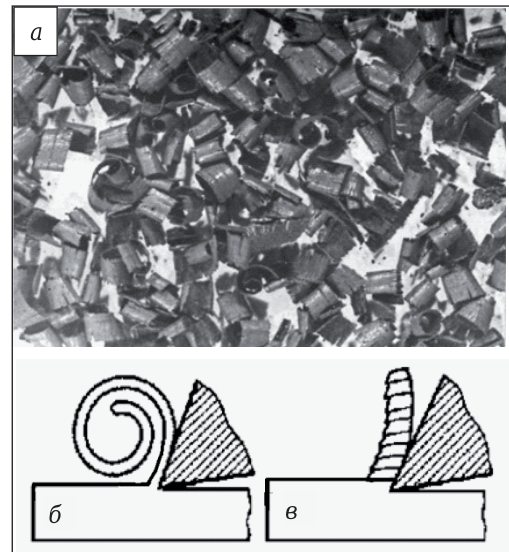


Рис. 1. Шихта из стружки термопластичного шликера: а — общий вид; б — схема получения стружки в виде спиралей; в — увеличенный вид схемы стружки

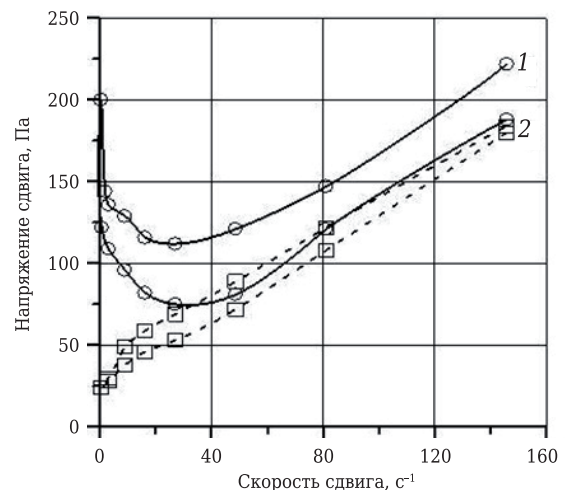


Рис. 2. Кривые течения кремниевого шликера при (70±5) °С: 1 — на первых стадиях перемешивания; 2 — после длительного перемешивания [31]

матически обозначают направление и величину соответственно механического и теплового воздействия.

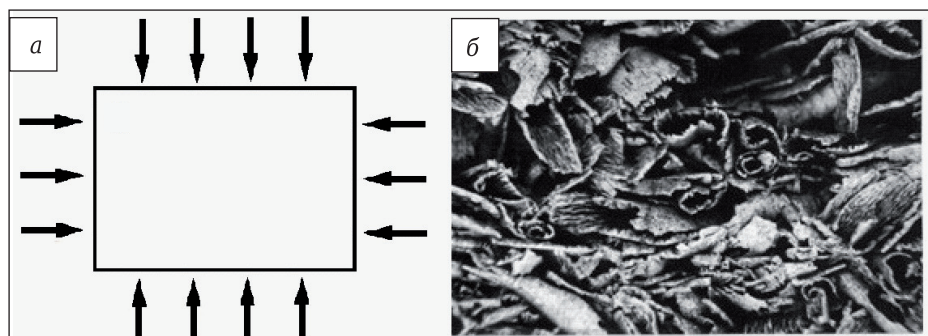
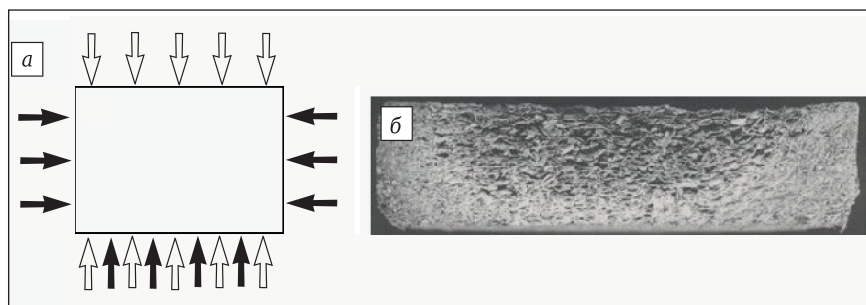
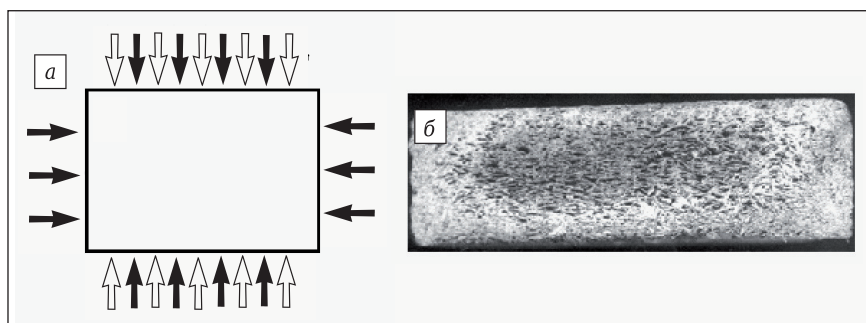


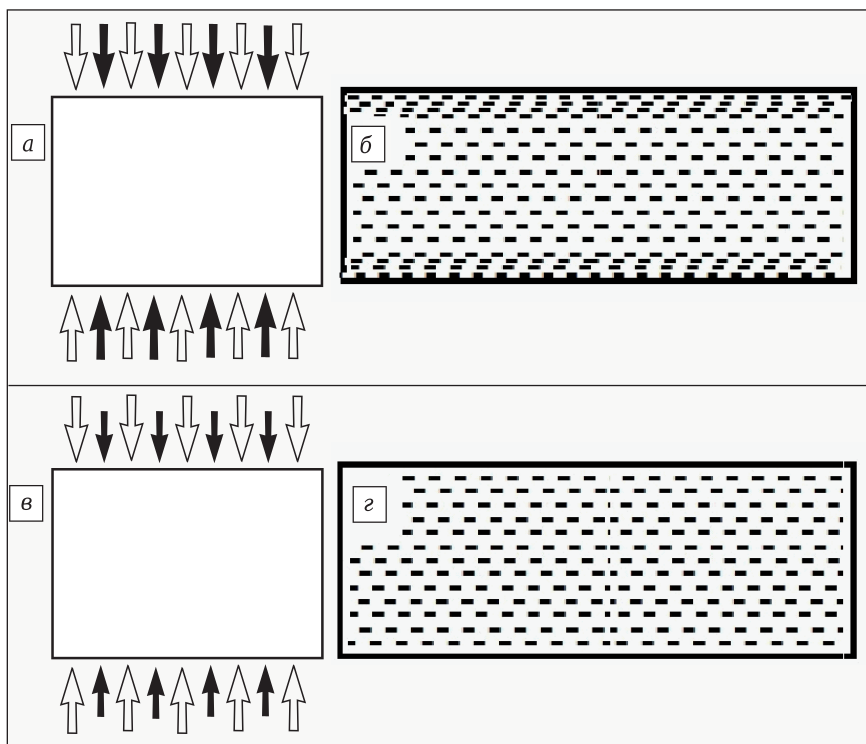
Рис. 3. Схема формования при нагреве шихты в свободной насыпке в условиях поступления тепла (→) со всех сторон без приложения давления (а) и структура получаемого материала (б)



**Рис. 4.** Схема формирования при нагреве шихты в условиях поступления тепла снизу и со стороны периферии (→) с приложением давления (⇔) с помощью стального груза (а) и макроструктура полученного материала (б)



**Рис. 5.** Схема формирования при нагреве шихты в условиях поступления тепла снизу, сверху и с боковой поверхности (→) с приложением давления (⇔) с помощью груза, подогретого до 100 °С (а), и макроструктура полученного материала (б)



**Рис. 6.** Схема сочетания теплового (→) и механического (⇔) воздействий при формировании элементов стружки из термопластичного шликера в режиме плоского фронта распространения тепла (а, в) и схематичная макроструктура полученного материала (б, г): а, б — при большом поступлении тепла вдоль оси прессования; в, г — при ограниченном поступлении тепла. Распределение пористости на рис. 6 показано схематично, так как качественных фотографий получить не удалось

При нагреве шихты в свободной насыпке, т. е. при поступлении тепла со всех сторон и без приложения давления (см. рис. 3), форма элементов стружки сохраняется почти без изменения, а пористость равномерна по всему объему, если пренебречь влиянием собственной массы шихты. Консолидация происходит за счет капиллярных сил, т. е. за счет стремления системы к уменьшению поверхностной энергии. Форма элементов стружки практически не изменяется из-за тиксотропных свойств шликера. Деформация происходит в тех зонах, в которых напряжения, создаваемые капиллярными силами и массой шихты, превышают предельные напряжения, необходимые для начала деформации шликера. Структуру получаемого материала при нагреве шихты в свободной насыпке можно регулировать, меняя форму элементов, состав и свойства шликера. Сочетание тепловых и механических воздействий в ходе консолидации такой шихты дает возможность более широко варьировать структуру материала.

Схему формирования, показанную на рис. 4, осуществляли при поступлении тепла снизу и с боковых поверхностей с приложением давления. Формование производили следующим образом. Шихту укладывали в форму в виде цилиндра из медной фольги диаметром 60 мм с дном из листа бумаги. Форму помещали в шкаф, нагретый до 100 °С, а давление вдоль оси формы создавали с помощью стального груза, имеющего первоначально комнатную температуру. Полученный образец в виде диска диаметром 60 мм имел по периферии и в нижней части более плотную структуру, чем в сере-



дине; на верхнем и среднем уровнях формовки образовывалась значительно более пористая структура. В процессе формования происходит перераспределение шихты в радиальных направлениях вследствие более быстрого прогрева и уплотнения в периферийных зонах. При использовании подогретого груза (рис. 5) при прочих равных условиях, как и в предыдущем примере, в верхней части образца также образовывались более плотный слой, такой же, как и снизу и с боковых поверхностей, и рыхлая сердцевина.

Получить более однородный по пористости материал удастся, если ограничить поступление тепла со стороны боковой поверхности заготовки (рис. 6). Такой вариант можно назвать формованием в режиме плоского фронта распространения тепла. Однако одного этого условия недостаточно. Дело в том, что реально консолидация в этом случае происходит послойно по мере прохождения через заготовку температурного фронта с температурой плавления связки. Результат, т. е. пористость в каждом данном участке (слое) образца, зависит от скорости перемещения этого фронта через этот слой образца. Так как уже отформованные участки служат теплоизоляцией, скорость перемещения температурного фронта по мере продвижения вглубь заготовки уменьшается. Это приводит к градиенту пористости вдоль оси прессования, причем пористость увеличивается по мере продвижения заготовки вследствие снижения скорости передвижения температурного фронта. Практически полностью однородный материал можно получить при частичном ограничении попадания тепла сверху и снизу. Слишком большое поступление тепла вдоль оси прессования приводит к образованию более плотных слоев материала сверху и снизу (см. рис. 6, а, б). Одинаковое ограниченное поступление тепла сверху и снизу позволяет добиваться однородной по всему объему пористости (см. рис. 6, в, г). Однородное распределение было получено [28] при таких сочетаниях давления прессования и условий передачи тепла от пуансонов в шихту, при которых кинетика усадки по высоте при формовании имела протяженный горизонтальный участок. Подобные условия были реализованы [28] при температуре стальных пуансонов 150 °С, давлении 2–4 кПа и прокладывании между пуансонами и шихтой 20 слоев бумаги.

Так как фотографии не могут отразить в данном случае неоднородность пористости, на рис. 6 распределение пористости в макроструктуре образца показано штриховкой. Таким образом, равномерное распределение пористости возможно при исключении поступления тепла с боковых поверхностей и некотором его ограничении с торцов заготовки. Для осуществления

схемы, показанной на рис. 6, использовали форму из теплоизолирующего материала, а поток тепла сверху и снизу регулировали изменением числа слоев в теплоизолирующих прокладках между нагретыми до 150 °С пуансонами и пресс-массой. Если изолирующий слой состоял из 1–3 слоев чертежной бумаги, на образцах диаметром 60 и высотой около 20 мм сверху и снизу образовывались более плотные слои толщиной 2–3 мм (см. рис. 6, а, б). Как отмечено выше, для получения однородной структуры заготовки (см. рис. 6, в, г) требуется 20 слоев такой же бумаги. Образование той или иной (однородной или неоднородной) макроструктуры коррелирует с особенностями кинетики усадки формируемой заготовки. Так, из рис. 7 видно, что при использовании 20 слоев бумаги при формовании заготовки по схеме, показанной на рис. 6, на графике зависимости скорости усадки от времени наблюдается протяженный горизонтальный участок.

Представляет интерес режим плоского фронта распространения тепла при неодинаковых тепловых потоках с двух сторон заготовки. Предполагается, что этим способом можно создавать изделия с градиентом пористости вдоль оси прессования. Действительно, в проведенных опытах было зафиксировано, что при неодинаковом числе слоев бумаги в теплоизолирующих прокладках между нагретыми пуансонами и шихтой сверху и снизу от заготовки плотность ее крайних слоев может различаться на 20–30 %. Влияние числа слоев  $N$  в прокладках можно продемонстрировать следующими примерами. В серии опытов использовали шликер на основе смеси кремния  $KrO$  ( $S_{уд} = 4 \text{ м}^2/\text{г}$ ) с 10 % порошка  $Si_3N_4$ , полученного плазмохимическим синтезом ( $S_{уд} = 60 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Шликер содержал 19 мас. % связки. Прессование производили пуансонами с температурой 150 °С под давлением 50 кПа при варьировании числа слоев в прокладках снизу  $N_n$  и сверху  $N_v$ . При  $N_n = N_v$  средняя плотность



Рис. 7. Кинетика усадки при консолидации шихты из термопластичного шликера; цифры на кривых — число слоев бумаги в теплоизолирующих прокладках

$\rho_{\text{ср}}$  прессовок менялась от числа слоев  $N = N_{\text{н}} = N_{\text{в}}$  следующим образом:

$N$ .....	1	3	5	10	15	20
$\rho_{\text{ср}}, \text{г/см}^3$ .....	1,40	1,21	1,16	1,10	1,06	1,10

Во втором случае при  $N_{\text{н}} = N_{\text{в}} = 10$  температура верхнего пуансона составляла 20 °С, а нижнего 150 °С. Соответственно, плотность слоя, прилегающего к верхнему пуансону, равнялась 0,8 г/см<sup>3</sup>, а к нижнему 1,1 г/см<sup>3</sup>. При тех же условиях, но при верхнем горячем пуансоне и нижнем холодном плотность нижнего слоя составляла 0,7 г/см<sup>3</sup>, а верхнего 1,08 г/см<sup>3</sup>. Плотность слоев отформованной заготовки, прилегающих к нижнему ( $\rho_{\text{н}}$ ) и верхнему ( $\rho_{\text{в}}$ ) пуансонам, при одинаковой температуре пуансонов 150 °С, но при  $N_{\text{н}} \neq N_{\text{в}}$  приведена в табл. 1.

Таким образом, при неодинаковых величинах теплового потока вдоль оси прессования с двух сторон заготовки есть возможность создавать градиент пористости. Однако возможности этого варианта ограничены. Это связано с тем, что в этом случае скорости прохождения температурного фронта, движущегося снизу и сверху, различаются и, соответственно, расстояния, которые пройдут быстрый и медленный фронты, будут различаться. Все процессы усадки происходят послойно по мере прохождения температурных фронтов и после их встречи прекращаются. Тем самым возможности регулирования макроструктуры в этом случае осложняются различиями в толщине более плотных и менее плотных участков. Градиентные пористые материалы из нитрида кремния могут найти применение в качестве армирующей фазы при создании слоистых композитов  $Me/Me-Si_3N_4$  (где  $Me$  — сплавы на основе Al, Mg, Cu) [32]. При наличии градиента содержания упрочняющей фазы в слое композита  $Me-Si_3N_4$  можно создать более

благоприятные условия на границе между слоями металла и композита.

В публикации [30] показана возможность получения полых цилиндрических изделий из высокопористого нитрида кремния центробежным формованием стружки при подогреве стенок вращающейся формы. В этом случае пористость определяется частотой вращения, положением оси вращения (т. е. зависит от величины центробежной силы). И в этом случае имеет значение скорость поступления тепла в шихту, которую можно регулировать температурой стенки вращающейся формы и числом слоев теплоизоляции. При малом числе слоев можно получить цилиндрическое изделие с градиентом пористости, причем более плотные слои расположены с внешней стороны стенки цилиндра.

Свойства материалов изучены на образцах, полученных по варианту консолидации, обеспечивающему однородную пористость (см. рис. 6). В табл. 2 приведены типичные свойства материалов, получаемых этим способом. Видно, что при повышении плотности они приобретают все более заметную анизотропию свойств. Это связано с тем, что в материале из-за распулывания элементов шихты образуются плоские поры, вытянутые в направлении, перпендикулярном оси прессования. Материалы, полученные по этой технологии, обладают повышенной термостойкостью [33], а стойкость к окислению и прочность повышаются при уменьшении толщины элементов стружки [26]. Такие высокопористые нитридкремниевые материалы из тонконарезанной стружки могут работать длительно на воздухе до температур как минимум 700–800 °С.

Очевидно, возможности метода консолидации предварительно изготовленных элементов из термопластичного шликера можно расширить, изменяя форму и размеры элементов. В частности, известно получение нитридкремниевых материалов, сформованного из волокон из шликера [34]. Опробовано также теплое формование пористых структур из предварительно изготовленных элементов в виде прямолинейных волокон [35]. Подобный материал интересен для применения в энергетических установках в качестве пористых перегородо-

Таблица 1. Плотность слоев заготовки, отформованной при  $N_{\text{н}} \neq N_{\text{в}}$  и одинаковой температуре пуансонов

$N$	$N_{\text{н}}$	$N_{\text{в}}$	$\rho_{\text{н}}, \text{г/см}^3$	$\rho_{\text{в}}, \text{г/см}^3$
1	1	20	1,4	1,1
2	20	1	1,1	1,3

Таблица 2. Характеристика высокопористых материалов, полученных формованием элементов стружки из термопластичного шликера в режиме плоского фронта распространения тепла (см. рис. 6, в)

Номер материала	Содержание добавки $Si_3N_4$ в шихте, мас. %	Содержание связки в шликере, мас. %	Ширина стружки, мм	Давление грунта, г/см <sup>2</sup>	Пористость, %	$\sigma_{\text{сж}}^*$ , МПа
1	10	19	1,0	5,0	81	1,5
2	10	19	1,0	7,5	77	3,5
3	15	18	0,5	30	59	17,7/19,1
4	15	19	1,5	50	55	37,5/39,5
5	15	18	1,5	30	55	33,8/34,3
6	5	19	0,5	30	49	78,8/87,0
7	5	18	1,5	50	46	70,8/97,9
8	5	18	0,5	50	39	70/154

\* В числителе — в направлении оси прессования, в знаменателе — в направлении, перпендикулярном оси прессования.

док для подачи через пористую среду и сжигания природного топлива, а также в качестве фильтра для очистки расплавов от шлаковых включений и оксидных пленок при литье. В настоящее время в энергетических установках в качестве пористых перегородок для подачи через пористую среду и сжигания природного топлива используют высокопористые ячеистые материалы на основе металлических жаростойких материалов (ВПЯМ) типа хромалей. Но традиционные металлические ВПЯМ строятся из элементов типа полых тонкостенных трубок, стенки которых зачастую имеют поры и другие дефекты несплошности, поэтому их ресурс в окислительной среде ограничен. Кроме того, существующие технологии получения ВПЯМ типа хромалей требуют использования дорогих мелкодисперсных порошков, высокой квалификации персонала и не обеспечивают требуемый уровень выхода годного.

Волокнистые структуры на основе РСНК представляют интерес для указанных областей применений по следующим причинам. РСНК получают из дешевого сырья. Азотирование волокнистых структур не требует длительных выдержек из за относительно малых сечений волокон. Получение изделий из РСНК не сопровождается усадкой в отличие от спекания ВПЯМ хромаль. Кроме того, материал волокон состоит из низкопористого РСНК (на уровне 25–30 %), что обеспечивает необходимую стойкость к окислению.

Известно, что обычный РСНК пористостью 25–30 % стоек к окислению до высоких температур (1200–1400 °С). Высокая стойкость к окислению низкопористого РСНК обусловлена тем, что реакция окисления идет с увеличением объема твердой фазы на 77 % и массы на 28,5 % и сопровождается изменением (снижением) пористости

[36]. При низких температурах (800–1100 °С) и сравнительно медленном окислении процесс идет по всей поверхности открытых пор [37]. При 1200 °С и выше скорость окисления лимитируется фильтрацией газа через поровые каналы; при этом происходят сужение и полное перекрытие поровых каналов, что затрудняет доступ кислорода внутрь образца и приводит к образованию сплошной защитной оксидной пленки. Благодаря быстрому образованию сплошной защитной пленки по абсолютной величине окисление при высоких температурах меньше, чем при низких. Так как зарастание тонких каналов происходит быстрее, то имеют преимущество тонкопористые материалы [37–40]. Для защиты от окисления РСНК при относительно низких температурах (800–1100 °С) в ряде работ рекомендуется также предварительная выдержка при более высоких температурах (1350–1450 °С) для образования защитной оксидной пленки (см., например, [41]).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрены существующие способы получения пористых и высокопористых материалов из нитрида кремния, в том числе метод, основанный на формовании пористых заготовок из предварительно изготовленных элементов из термопластичного шликера с тиксотропными реологическими свойствами.

\*\*\*

*Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ в рамках финансирования базовой части государственного задания № 11.8353.2017/БЧ.*

## Библиографический список

1. **Корниенко, П. А.** Прочностные и теплофизические свойства пористых материалов из нитрида кремния / П. А. Корниенко, В. Я. Науменко, В. А. Чехович [и др.] // Порошковая металлургия. — 1984. — № 11. — С. 64–70.
2. **Díaz, A.** Comparison of mechanical properties of silicon nitrides with controlled porosities produced by different fabrication routes / A. Díaz, S. Hampshire, J. F. Yang [et al.] // J. Amer. Ceram. Soc. — 2005. — Vol. 88, № 3. — С. 698–706. — Url.: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1551-2916.2005.00132.x/pdf>
3. **Park, Y. J.** Characterization of Pore Structures for Porous Sintered Reaction-Bonded Silicon Nitrides with Varied Pore-Former Content / Y. J. Park, I. H. Song, H. D. Kim [et al.] // J. Korean Ceram. Soc. — 2008. — Vol. 45, № 11. — С. 675–680. — Url.: [http://ocean.kisti.re.kr/download/volume/kcs/SRMHB8/2008/v45n11/SRMHB8\\_2008\\_v45n11\\_675.pdf](http://ocean.kisti.re.kr/download/volume/kcs/SRMHB8/2008/v45n11/SRMHB8_2008_v45n11_675.pdf)
4. **Yue, J.** Porous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> fabricated by phase separation method using benzoic acid as pore-forming agent / J. Yue, B. Dong, H. Wang // J. Amer. Ceram. Soc. — 2011. — Vol. 94, № 7. — С. 1989–1991. — Url.: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1551-2916.2011.04611.x/pdf>
5. **Topates, G.** Production and permeability of porous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics produced by starch addition / G. Topates, U. Petasch, J. Adler [et al.] // J. Asian Ceram. Soc. — 2013. — Vol. 1, № 3. — С. 257–261. — Url.: [http://ac.els-cdn.com/S2187076413000389/1-s2.0-S2187076413000389-main.pdf?\\_tid=787246b0-8c68-11e6-9b56-00000aabb0f01&acdnat=1475829280\\_b729cf4f8213e4ee84081a4eb3255b05](http://ac.els-cdn.com/S2187076413000389/1-s2.0-S2187076413000389-main.pdf?_tid=787246b0-8c68-11e6-9b56-00000aabb0f01&acdnat=1475829280_b729cf4f8213e4ee84081a4eb3255b05)
6. **Alem, A.** Sintered reaction-bonded silicon nitride foams with a high level of interconnected porosity / A. Alem, R. A. L. Drew, M. D. Pugh // J. Mater. Sci. — 2015. — Vol. 50, № 2. — С. 570–576. — Url.: <http://eds.b.ebscohost.com/eds/pdfviewer/pdfviewer?sid=f2a6e65d-1d53-4dc7-aabd-d7158d11b622%40sessionmgr101&vid=0&hid=126>
7. **Yu, J.** Study on particle-stabilized Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramic foams / J. Yu, J. Yang, H. Li [et al.] // Mater. Lett. — 2011. — Vol. 65, № 12. — С. 1801–1804.
8. **Yue, H.** Fabrication of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> reticulated porous ceramics reinforced by needle-like β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> / H. Yue, X. Wang, J. Tian // Ceram. Intern. — 2014. — Vol. 40, № 6. — С. 8525–8532.
9. **Jiang, G. P.** Extrusion of porous silicon nitride using different binders / G. P. Jiang, J. F. Yang, J. Q. Gao // J.



- Ceram. Proc. Res. — 2010. — Vol. 11, № 1. — P. 126–128. — Url.: [http://jcpr.kbs-lab.co.kr/file/JCPR\\_vol.11\\_2010/JCPR11-1/28\[1\].126-128.pdf](http://jcpr.kbs-lab.co.kr/file/JCPR_vol.11_2010/JCPR11-1/28[1].126-128.pdf)
10. **Yu, J.** Gelcasting preparation of porous silicon nitride ceramics by adjusting the content of monomers / *J. Yu, H. Wang, J. Zhang* [et al.] // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* — 2010. — Vol. 53, № 3. — P. 515–523.
11. **Zou, C.** Microstructure and properties of porous silicon nitride ceramics prepared by gel-casting and gas pressure sintering / *C. Zou, C. Zhang, B. Li* [et al.] // *Materials & Design.* — 2013. — Vol. 44. — P. 114–118. — Url.: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0261306912005080>
12. **Xia, Y.** Microstructure and mechanical properties of porous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics prepared by freeze-casting / *Y. Xia, Y. P. Zeng, D. Jiang* // *Materials & Design.* — 2012. — Vol. 33. — P. 98–103. — Url.: 0000aab0f6b&acdnat=1475830472\_77421915c18181a28719a7c889d16f1c
13. **Zhang, R.** Microstructure, mechanical and dielectric properties of highly porous silicon nitride ceramics produced by a new water-based freeze casting / *R. Zhang, D. Fang, Y. Pei, L. Zhou* // *Ceram. Intern.* — 2012. — Vol. 38, № 5. — P. 4373–4377.
14. **Fukasawa, T.** Synthesis of porous silicon nitride with unidirectionally aligned channels using freeze-drying process / *T. Fukasawa, Z. Y. Deng, M. Ando* [et al.] // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2002. — Vol. 85, № 9. — P. 2151–2155. — Url.: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00426.x/pdf>
15. **Yang, J. F.** Synthesis of porous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics with rod-shaped pore structure / *J. F. Yang, G. J. Zhang, N. Kondo* [et al.] // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2005. — Vol. 88, № 4. — P. 1030–1032. — Url.: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1551-2916.2005.00199.x/pdf>
16. **Ding, S.** Oxidation bonding of porous silicon nitride ceramics with high strength and low dielectric constant / *S. Ding, Y. P. Zeng, D. Jiang* // *Mater. Lett.* — 2007. — Vol. 61, № 11. — P. 2277–2280.
17. **Cai, Y.** Properties of porous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramic electromagnetic wave transparent materials prepared by technique combining freeze drying and oxidation sintering / *Y. Cai, X. Li, J. Dong* // *J. Mater. Sci.: Mater. in Electron.* — 2014. — Vol. 25, № 4. — P. 1949–1954. — Url.: <http://link.springer.com/article/10.1007/s10854-014-1827-0/fulltext.html>
18. **Yao, D.** Porous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics prepared via slip casting of Si and reaction bonded silicon nitride / *D. Yao, Y. Xia, Y.-P. Zeng* [et al.] // *Ceram. Intern.* — 2011. — Vol. 37, № 8. — P. 3071–3076.
19. **Hu, H. L.** Synthesis of porous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SiC ceramics with rapid nitridation of silicon / *H. L. Hu, Y. P. Zeng, K. H. Zuo* [et al.] // *J. Europ. Ceram. Soc.* — 2015. — Vol. 35, № 14. — P. 3781–3787. — Url.: [https://www.researchgate.net/profile/Hailong\\_Hu8/publication/280565269\\_Synthesis\\_of\\_porous\\_Si3N4SiC\\_ceramics\\_with\\_rapid\\_nitridation\\_of\\_silicon/links/55ba0dd908ae9289a091dc77.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Hailong_Hu8/publication/280565269_Synthesis_of_porous_Si3N4SiC_ceramics_with_rapid_nitridation_of_silicon/links/55ba0dd908ae9289a091dc77.pdf)
20. **Shan, S.-Y.** Porous silicon nitride ceramics prepared by reduction-nitridation of silica / *S.-Y. Shan, J.-F. Yang, J.-Q. Gao* [et al.] // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2005. — Vol. 88, № 9. — P. 2594–2596. — Url.: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1551-2916.2005.00444.x/pdf>
21. **Lu, Y.** Porous silicon nitride ceramics fabricated by carbothermal reduction-reaction bonding / *Y. Lu, J. Yang, W. Lu* [et al.] // *Mater. and Manufacturing Processes.* — 2011. — Vol. 26. — P. 855–861.
22. **Zhao, X.** Properties and Processing of Porous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics / *X. Zhao, H. Wang, W. Shang* [et al.] // *Key Engin. Mater.* — 2014. — Vol. 602/603. — P. 375–379.
23. **Yang, H.** A novel silica aerogel/porous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite prepared by freeze casting and sol-gel impregnation with high-performance thermal insulation and wave-transparent / *H. Yang, F. Ye, Q. Liu* [et al.] // *Mater. Lett.* — 2015. — Vol. 138. — P. 135–138.
24. **Wang, C.** Fabrication of dense β-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based ceramic coating on porous Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramic / *C. Wang, H. Wang, X. Fan* [et al.] // *J. Europ. Ceram. Soc.* — 2015. — Vol. 35, № 6. — P. 1743–1750.
25. **Zhang, R.** Effect of pre-oxidation on the microstructure, mechanical and dielectric properties of highly porous silicon nitride ceramics / *R. Zhang, D. Fang, X. Chen, Y. Pei* // *Ceram. Intern.* — 2012. — Vol. 39, № 7. — P. 6021–6026.
26. **Анциферов, В. Н.** Свойства пористых нитрид-кремниевых материалов / *В. Н. Анциферов, В. Г. Гилев* // *Огнеупоры.* — 1988. — № 7. — С. 20–23.
- Antsiferov, V. N.** Properties of porous silicon-nitride materials / *V. N. Antsiferov, V. G. Gilev* // *Refractories.* — 1989. — Vol. 29, № 7/8. — P. 410–415. — Url.: <http://link.springer.com/article/10.1007/BF01297628>
27. **Анциферов, В. Н.** Особенности получения пористых нитридкремниевых материалов из тонкостенных элементов / *В. Н. Анциферов, В. Г. Гилев* // *Порошковая металлургия.* — 1991. — № 8. — С. 44–48.
- Antsiferov, V. N.** Features of preparing porous silicon nitride materials from thin-walled elements / *V. N. Antsiferov, V. G. Gilev* // *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics.* — 1991. — Vol. 30, № 8. — P. 660–663. DOI: 10.1007/BF01172043. — Url.: <http://link.springer.com/article/10.1007%2FBF01172043?LI=true>
28. **Анциферов, В. Н.** Прессование элементов из шликера для получения высокопористого РСНК / *В. Н. Анциферов, В. Г. Гилев, А. А. Шацов* // *Огнеупоры.* — 1992. — № 1. — С. 13–15.
- Antsiferov, V. N.** Pressing components from slip to obtain highly porous reaction-sintered silicon nitride (RSSN) / *V. N. Antsiferov, V. G. Gilev, A. A. Shatsov* // *Refractories.* — 1992. — Vol. 33, № 1/2. — P. 23–28. — Url.: <http://link.springer.com/article/10.1007%2FBF01282078?LI=true>
29. **Анциферов, В. Н.** Консолидация шликерных тонкостенных элементов на основе тиксотропных дисперсных систем для получения высокопористого РСНК / *В. Н. Анциферов, В. Г. Гилев* // *Новые огнеупоры.* — 2015. — № 8. — С. 39–43.
- Antsiferov, V. N.** Consolidation of slip thin-walled elements based on thixotropic dispersed systems for preparing highly porous RSSN / *V. N. Antsiferov, V. G. Gilev* // *Refractories and Industrial Ceramics.* — 2015. — Vol. 56, № 4. — P. 413–417. — Url.: <http://link.springer.com/article/10.1007/s11148-015-9857-6>
30. **Гилев, В. Г.** Получение полых цилиндрических изделий из высокопористого нитрида кремния центробежным формованием стружки из тиксотропного термопластичного шликера / *В. Г. Гилев* // *Новые огнеупоры.* — 2015. — № 10. — С. 44–49.
- Gilev, V. G.** Making Hollow Cylindrical Products of High-Porosity Silicon Nitride by the Centrifugal Forming of Granules of a Thixotropic Thermoplastic Slip / *V. G.*

Gilev // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 5. — P. 538–543. — Url.: <http://link.springer.com/article/10.1007/s11148-016-9883-z>

31. **Анциферов, В. Н.** Особенности получения высокопористых материалов из нитрида кремния, оксинитрида кремния и сиаонов / В. Н. Анциферов, В. Г. Гилев, А. Г. Ланин, Р. М. Якушев // Огнеупоры и техническая керамика. — 1996. — № 11. — С. 8–13.

**Antsiferov, V. N.** Special features of manufacturing highly porous materials from silicon nitride, silicon oxynitride, and sialons / V. N. Antsiferov, V. G. Gilev, A. G. Lanin, R. M. Yakushev // Refractories and Industrial Ceramics. — 1996. — Vol. 37, № 11/12. — P. 382–386. — Url.: <http://link.springer.com/article/10.1007/BF02238703>

32. **Гилев, В. Г.** Высокоскоростное разрушение слоистых преград на основе композиционных материалов  $Al-Si_3N_4$  / В. Г. Гилев // Металловедение и термическая обработка металлов. — 2003. — № 5. — С. 21–26.

**Gilev, V. G.** Rapid fracture of layered shields based on  $Al-Si_3N_4$  composite material / V. G. Gilev // Metal Science and Heat Treatment. — 2003. — Vol. 45, № 5/6. — P. 177–182. DOI: 10.1023/A:1025943319300. — Url.: <http://link.springer.com/article/10.1023/A:1025943319300>

33. **Antsiferov, V. N.** Thermal stress resistance of a porous silicon nitride / V. N. Antsiferov, V. G. Gilyov, A. G. Lanin [et al.] // Ceram. Intern. — 1991. — Vol. 17, № 9. — P. 181–185.

34. **Гилев, В. Г.** Получение проницаемых волокнистых материалов из нитрида кремния / В. Г. Гилев, Л. М. Гревнов // Новые огнеупоры. — 2015. — № 6. — С. 24–26.

**Gilev, V. G.** Production of Permeable Fibrous Materials Composed of Silicon Nitride / V. G. Gilev, L. M. Grevnov // Refractories and Industrial Ceramics. — 2015. — Vol. 56, № 3. — P. 254–256. — Url.: <http://link.springer.com/article/10.1007/s11148-015-9824-2>

35. **Гилев, В. Г.** Получение проницаемых материалов из нитрида кремния консолидацией волокон из термопластичного шликера / В. Г. Гилев, И. Б. Пуртов //

Сборник тезисов докладов V международной конференции «Техническая химия. От теории к практике». 19–23 сентября 2016 г., Пермь. Издание института технической химии УрО РАН, 2016. — С. 15.

36. **Гузман, И. Я.** Реакционное спекание в технологии керамики и огнеупоров / И. Я. Гузман // Стекло и керамика. — 1985. — № 6. — С. 16–18.

37. **Porz, F.** Oxidation mechanism of porous silicon nitride / F. Porz, F. Thümmel // J. Mater. Sci. — 1984. — Vol. 19, № 4. — P. 1283–1295. — Url.: <http://link.springer.com/article/10.1007/BF01120040>

38. **Grathwohl, G.** Interaction between creep, oxidation and microporosity in reaction-bonded silicon nitride / G. Grathwohl, F. Thümmel // Ceram. Intern. — 1980. — Vol. 6, № 2. — P. 43–50. Url.: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/039055198090040X>

39. **Haggerty, J. S.** High strength, oxidation resistant reaction bonded silicon nitride from laser-synthesized silicon powder / J. S. Haggerty [et al.] // Ceramic Materials and Components for Engines. — Frankfurt : DKG Verlag, 1986. — С. 147–154.

40. **Ziegler, G.** Relationships between processing, microstructure and properties of dense and reaction-bonded silicon nitride / G. Ziegler, J. Heinrich, G. Wötting // J. Mater. Sci. — 1987. — Vol. 22, № 9. — P. 3041–3086. <http://link.springer.com/article/10.1007/BF01161167>

41. **Siebels I. E.** Oxidation and strength of silicon nitride and silicon carbide / I. E. Siebels // Ceram. High Performance Appl. 3 Reliab. Proc. 6th Army Mater. Technol. Conf. Orcas. Island. wach., 10–13 July, 1979, New York ; London, 1983. — P. 793–804. [http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4684-3965-6\\_40#page-1](http://link.springer.com/chapter/10.1007/978-1-4684-3965-6_40#page-1) ■

Получено 07.10.16  
© В. Г. Гилёв, 2017 г.

#### НАУЧНО-ТЕХНИЧЕСКАЯ ИНФОРМАЦИЯ

## 15-Й ВСЕМИРНЫЙ КОНГРЕСС

26–29 сентября 2017 г.

г. Сантьяго, Чили

## И ОБЪЕДИНЕННАЯ МЕЖДУНАРОДНАЯ ТЕХНИЧЕСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ ПО ОГНЕУПОРАМ



### ОСНОВНЫЕ ТЕМЫ

- Испытания огнеупоров
- Новые установки и оборудование
- Монолитные огнеупоры
- Огнеупоры для сталелитейной промышленности
- Сырьевые материалы и глобальные вопросы
- Огнеупоры для стекольной промышленности
- Огнеупоры для цементной промышленности
- Моделирование огнеупоров
- Нефтехимия
- Огнеупоры для энергетики и переработки отходов
- Экономия энергии за счет применения огнеупоров
- Бескислородные огнеупорные системы
- Огнеупоры для химических процессов
- Разработки основных огнеупоров
- Образование в области огнеупоров
- Огнеупоры для цветной металлургии
- Безопасность, окружающая среда, переработка огнеупоров

<http://www.expoclub.ru/db/exhibition/view/7983/>  
<http://unitecr2017.org>