

К. т. н. **В. Г. Гилев** (✉), д. т. н. **Л. М. Гревнов** (✉)

Научный центр порошкового материаловедения ФГБОУ ВПО «Пермский национальный исследовательский политехнический университет», г. Пермь, Россия

УДК 666.762.93:621.762

ПОЛУЧЕНИЕ ПРОНИЦАЕМЫХ ВОЛОКНИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ ИЗ НИТРИДА КРЕМНИЯ

Для получения материала на основе реакционно-спеченного нитрида кремния с каркасной волокнистой пористой структурой использована технология разбрызгивания тиксотропного термомпластичного шликера на основе кремния с термомпластичным связующим на основе парафина на вращающуюся подложку-мишень. Волокна укладывают в переменных направлениях и равномерно по площади с небольшой скоростью, обеспечивающей удаление тепла. В результате удается получить каркасные волокнистые структуры, сохраняющие пористость при последующем нагреве при некоторой усадке по высоте. Такие структуры могут найти применение в энергетических установках в качестве пористых перегородок для подачи через пористую среду и сжигания природного топлива, а также в качестве фильтра для очистки расплавов металлов от шлаковых включений и оксидных пленок.

Ключевые слова: реакционно-спеченный нитрид кремния, пористость, термомпластичный шликер, тиксотропия.

Известны разнообразные способы получения пористых материалов из нитрида кремния [1–6], в том числе с использованием технологии реакционного спекания [7–18]. Материалы на основе реакционно-спеченного нитрида кремния (РСНК) в широком диапазоне пористости обладают высокой стойкостью к термоудару и термоциклированию [19, 20], а также высокой стойкостью к окислению до 700–800 °С, могут рассматриваться в качестве перспективных для применения в энергетических установках в качестве пористых перегородок для подачи через пористую среду и сжигания природного топлива и способных выдерживать экстремальные ситуации.

Большинство материалов на основе нитрида кремния, получаемых по известным технологиям [1–18], не обладают достаточно равномерными пористостью и проницаемостью, необходимыми для использования в указанных областях применения, поэтому в настоящее время для этих целей используют высокопористые ячеистые материалы на основе металлических жаростойких материалов (ВПЯМ) типа хромалей. Но традиционные металлические ВПЯМ строятся из элементов типа полых тонкостенных трубок, поэтому их ресурс в окислительной среде ограничен. Нами предпринята попытка получить керамический высокопористый волокнистый мате-

риал на основе РСНК, способный в перспективе конкурировать с ВПЯМ типа хромаль.

Разработанный нами ранее для получения высокопористых Si_3N_4 -материалов из тонкостенных элементов [12–18] состав термомпластичного шликера обладает свойствами, позволяющими получать из него элементы в форме волокон толщиной 0,5–1,5 мм, которые образуются из расплава шликера при его разбрызгивании.

При образовании материала или изделия с каркасной волокнистой проницаемой пористой структурой важную роль играет качество укладки волокон и прочность связей между ними. Волокна укладывают в переменных направлениях и равномерно по площади с небольшой скоростью, обеспечивающей удаление тепла. В результате удается получить каркасные волокнистые структуры, сохраняющие пористость при последующем нагреве при некоторой усадке по высоте. Такие структуры могут найти также применение при фильтрации расплавов металлов для удаления шлаковых включений, оксидных пленок и т. п. Достоинства нитрида кремния в данном случае очевидны: он обладает высокими термостойкостью, огнеупорностью и химической устойчивостью.

Были опробованы различные варианты разбрызгивающего устройства, работающего по принципу разбрызгивания ванны расплава вращающимся погружным инструментом. Дисковый инструмент не обеспечивал адгезии с расплавом. Несколько лучше работал инструмент, в котором на диске закреплены штырьки, периодически погружающиеся в расплав. Подобный инструмент обеспечивал разбрызгивание шликера в виде волокон, однако из-за вязкоупругих свойств шликера на поверхности расплава об-



В. Г. Гилев

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

Л. М. Гревнов

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

разовывались ямки, что затрудняло управление процессом распыления.

Для осуществления процесса распыления и одновременного сбора образующихся волокон из шликера в виде волокнистой заготовки нами предложено устройство, которое состоит из термостатируемого бака со шликером и поршнем для повышения давления, распылительных форсунок и подвижной подложки-мишени для сбора волокон и одновременного формирования волокнистой заготовки (рис. 1). Бак 1 с поршнем 2 расположен в кожухе 3, снабженном нагревателем 4 и теплоизолятором 5. С помощью трубы 6 бак соединяется с форсунками 7, 8, состоящими из соосно установленных подвижных 9, 10 и неподвижных 11, 12 цилиндров с радиальными отверстиями, расположенными на одном уровне (горизонтально). Радиальные отверстия в неподвижных (основных) цилиндрах 11, 12 вытянуты в горизонтальной плоскости и сгруппированы в секторах. Подвижные цилиндры 9, 10 приводятся во вращение с помощью электродвигателя 13 и ременной передачи 14. Подложка-мишень 15 устанавливается ниже уровня отверстий распылительных форсунок 7, 8 в месте падения волокон.

Устройство работает следующим образом. Нагретый шликер, содержащий кремний и термопластичное связующее на основе парафина, после перемешивания заливают в термостатируемый бак, в котором с помощью поршня поднимают давление до 0,2–0,3 МПа. Дополнительные цилиндры приводятся во вращение с помощью электродвигателя и ременной передачи. Распыление шликера происходит при совмещении отверстий в дополнительных и основных цилиндрах форсунок. Вращение дополнительных цилиндров и направления секторов распыления всех форсунок согласованы таким образом, что распыление и укладка волокон производятся слоями последовательно разными форсунками при изменении направления волокон в каждом последующем слое.

На рис. 2 показано устройство форсунки, имеющей пять отверстий в основном цилиндре и одно отверстие — в дополнительном. На рис. 1 и 3 форсунка 8 показана в нерабочем положении, а форсунка 7 представлена в положении, когда происходит выброс шликера. При одном обороте форсунки наблюдается выброс в виде пяти волокон в секторе с углом α . Давление и температура в баке, состав шликера, диаметры отверстий форсунок и положение подложки-мишени регулируются таким образом, чтобы волокна падали на подложку в центральной зоне. Положение отверстий в дополнительных цилиндрах таково, что при согласованном вращении сначала происходит выброс волокон из отверстий форсунки 7, затем из форсунки 8 (если форсунок более двух, то из следующей по счету третьей и т. д.).

Рассмотрим работу устройства при наличии трех форсунок, расположенных, как показано на рис. 3. Движение подвижных цилиндров фор-

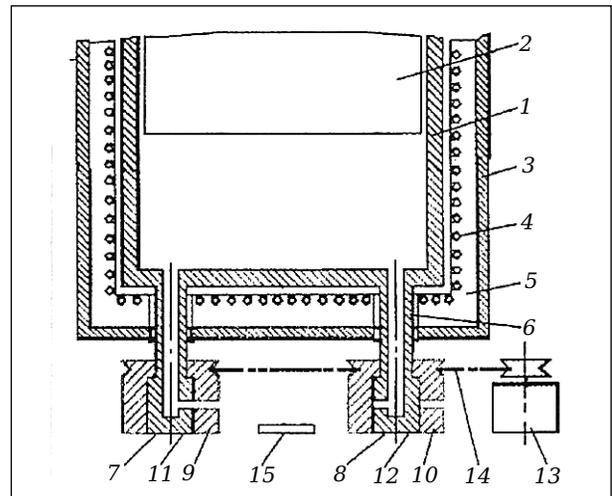


Рис. 1. Схема устройства для разбрызгивания и сбора волокон из термопластичного шликера

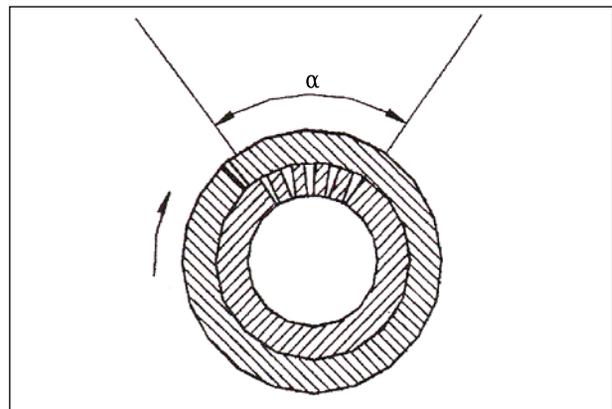


Рис. 2. Горизонтальный разрез распылительной форсунки на уровне отверстий в неподвижном (основном) и подвижном (дополнительном) цилиндрах

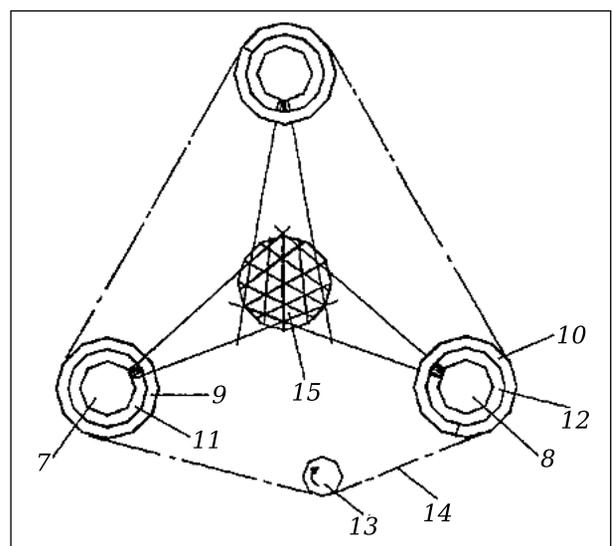


Рис. 3. Схема расположения отверстий в подвижных и неподвижных цилиндрах трех согласованно работающих распылительных форсунок

сунок согласовано, они связаны ременной передачей и вращаются с одинаковой скоростью. Отверстия основных цилиндров всех форсунок направлены к общему центру. Иными словами, их секторы распыления пересекаются в центральной зоне, в которой на подложке формируется волокнистый пористый материал. Форсунки работают последовательно, для этого отверстия в подвижных цилиндрах имеют определенные согласованные положения. В приведенном примере при каждом обороте выбрасывается по пять волокон, причем каждая последующая порция укладывается под углом 120° к предыдущей. Для более равномерного распределения волокон

по площади необходимо периодически сдвигать и поворачивать подложку.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенное устройство обеспечивает высокую производительность и позволяет получать из реакционно-спеченного нитрида кремния высокопористый материал, имеющий структуру в виде переплетения соединенных между собой в местах контакта волокон толщиной 0,5–1,5 мм.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 14-023-00110.

Библиографический список

1. **Yang, Yuan Lu Jianfeng.** Porous silicon nitride ceramics fabricated by carbothermal reduction-reaction bonding / *Yuan Lu Jianfeng Yang, Weizhong Lu* [et al.] // *Materials and Manufacturing Processes*. — 2011. — Vol. 26. — P. 855–861.
2. **Shan, Shao-Yun.** Porous silicon nitride ceramics prepared by reduction-nitridation of silica / *Shao-Yun Shan, Jian-Feng Yang, Ji-Qiang Gao* [et al.] // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2005. — Vol. 88, № 9. — P. 2594–2596.
3. **Diaz, Aranzazu.** Comparison of mechanical properties of silicon nitrides with controlled porosities produced by different fabrication routes / *Aranzazu Diaz, Stuart Hampshire, Jian-Feng Yang* [et al.] // *J. Amer. Ceram. Soc.* — 2005. — Vol. 88, № 3. — P. 698–706.
4. **Jiang, Guang-Peng.** Extrusion of porous silicon nitride using different binders / *Guang-Peng Jiang, Jian-Feng Yang, Ji-Qiang Gao* // *J. Ceram. Proc. Research*. — 2010. — Vol. 11, № 1. — P. 126–128.
5. **Jia, Dechang.** Characterization of porous silicon nitride/silicon oxynitride composite ceramics produced by sol infiltration / *Dechang Jia, Yingfeng Shao, Boyang Liu* [et al.] // *Materials Chemistry and Physics*. — 2010. — Vol. 124. — P. 97–101.
6. **Yang, Jian-Feng.** Fabrication and characterisation of porous silicon nitride ceramics using Yb_2O_3 as sintering additive / *Jian-Feng Yang, Zhen-Yan Deng, Tatsuki Ohji* // *J. Europ. Ceram. Soc.* — 2003. — Vol. 23. — P. 371–378.
7. **Xia, Yongfeng.** Microstructure and mechanical properties of porous Si_3N_4 ceramics prepared by freeze-casting / *Yongfeng Xia, Yu-Ping Zeng, Dongliang Jiang* // *Materials and Design*. — 2012. — Vol. 33. — P. 98–103.
8. **Park, Young-Jo.** Characterization of pore structures for porous sintered reaction-bonded silicon nitrides with varied pore-former content / *Young-Jo Park, In-Hyuck Song, Hai-Doo Kim* // *J. Korean Ceram. Soc.* — 2008. — Vol. 45, № 11. — P. 675–680.
9. **Park, Young-Jo.** Permeability enhancement in porous-sintered reaction-bonded silicon nitrides / *Young-Jo Park, Hai-Doo Kim, John W. Halloran* // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* — 2011. — Vol. 8, № 4. — P. 809–814.
10. **Park, Young-Jo.** The characterization of porous sintered reaction-bonded silicon nitride ceramics fabricated by Si-additive mixture granules / *Young-Jo Park, Boo-Won Park, Sae-Hoon Lee* [et al.] // *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* — 2011. — Vol. 8, № 6. — P. 1501–1508.
11. **Гузман, И. Я.** Высокоогнеупорная пористая керамика / *И. Я. Гузман*. — М.: Металлургия, 1971. — 208 с.
12. **Анциферов, В. Н.** Особенности получения пористых нитридикремниевых материалов из тонкостенных элементов / *В. Н. Анциферов, В. Г. Гилев* // *Порошковая металлургия*. — 1991. — № 8. — С. 44–48.
13. **Анциферов, В. Н.** Особенности получения высокопористых материалов из нитрида кремния, оксинитрида кремния и силонов / *В. Н. Анциферов, В. Г. Гилев, А. Г. Ланин* [и др.] // *Огнеупоры и техническая керамика*. — 1996. — № 11. — С. 8–13.
14. **Анциферов В. Н.** Свойства пористых нитридикремниевых материалов / *В. Н. Анциферов, В. Г. Гилев* // *Огнеупоры*. — 1988. — № 7. — С. 20–23.
15. **Antsiferov, V. N.** Production of silicon nitride materials of high porosity from thermoplastic slip / *V. N. Antsiferov, V. G. Gilyov* // *Proc. Int. Conf. «Fourth Euro-Ceramics»*, Italy, Faenza, 1995. — Vol. 1. — P. 429–436.
16. **Lanin, A. G.** Manufacturing features, structure and properties of high-porous Si_3N_4 and sialons / *A. G. Lanin, V. N. Antsiferov, V. G. Gilyov* // *Proc. Int. Conf. «Silicon nitride-93»*. Germany, Trans. Tech. Publ., 1993. — P. 653–658.
17. **Antsiferov, V. N.** Thermal stress resistance of a porous silicon nitride / *V. N. Antsiferov, V. G. Gilyov, A. G. Lanin* [et al.] // *Ceramics International*. — 1991. — Vol. 17, № 9. — P. 181–185.
18. **Анциферов, В. Н.** Термостойкость пористых нитридикремниевых материалов из тонкостенных элементов / *В. Н. Анциферов, В. Г. Гилев, А. Г. Ланин* [и др.] // *Порошковая металлургия*. — 1992. — № 11. — С. 66–71. ■

Получено 15.12.14

© В. Г. Гилев, Л. М. Гревнов, 2015 г.