

УДК 621.762

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-4-9-20

## О роли объемных и массовых эффектов реакций в процессах реакционного спекания

© 2015 г. В.Н. Анциферов, В.Г. Гилев

Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ)

Статья поступила в редакцию 10.10.14 г., доработана 02.03.15 г., подписана в печать 06.03.15 г.

Обсуждаются особенности получения керамических пористых и плотных композиционных материалов на основе соединений системы Si–C–O–N с участием химических реакций и образованием новых фаз. Предпринята попытка анализа сравнительно новых технологий в терминах, развитых в ранних работах по реакционному спеканию нитрида, карбида и оксинитрида кремния. Показано, что подход к реакционному спеканию, заключающийся в выборе перспективных реакционных систем с учетом объемных эффектов реакций, протекающих в ходе получения материала, может быть распространен на случай получения пористых и высокопористых материалов. Если для получения плотных материалов применяются реакционные системы с положительными объемными эффектами, то при создании высокопористых материалов могут быть использованы реакционные системы с отрицательными объемными эффектами.

**Ключевые слова:** нитрид кремния, карбид кремния, сиалоны, реакционное спекание.

**Анциферов В.Н.** – докт. техн. наук, проф., акад. РАН, научный рук-ль Научного центра порошкового материаловедения ПНИПУ (614990, г. Пермь, Комсомольский пр-т, 29). E-mail: director@pm.pstu.ac.ru.

**Гилев В.Г.** – канд. техн. наук, ст. науч. сотр. этого Центра. E-mail: Xray@pm.pstu.ac.ru.

**Для цитирования:** Анциферов В.Н., Гилев В.Г. О роли объемных и массовых эффектов реакций в процессах реакционного спекания // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2015. No. 4. С. 9–20.  
DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-4-9-20.

*Antsiferov V.N., Gilev V.G.*

### **The role of bulk and mass effects of reactions in reaction sintering processes**

Peculiarities of fabrication of ceramic porous and dense composite materials based on compounds of the Si–C–O–N system with the participation of chemical reactions and formation of new phases are discussed. An attempt to analyze the relatively new technologies in terms developed in earlier works on reaction sintering of silicon nitride, carbide, and oxynitride is undertaken. It is shown that the approach to reaction sintering, which includes the selection of promising reaction systems allowing for bulk effect of reactions occurring in the course of material fabrication can be extended to the case of obtaining porous and highly porous materials. In contrast to the case of fabrication of reaction dense materials, where systems with positive bulk effects are used, the reaction systems with negative bulk effects can be used when fabricating highly porous materials.

**Keywords:** silicon nitride, silicon carbide, sialons, reaction sintering.

**Antsiferov V.N.** – Dr. Sci. (Tech.), prof., acad. of the Russian Academy of Sciences, Director of Research Centre Powder Materials Science of Perm National Research Polytechnic University (PNRPU) (614990, Russia, Perm, Komsomolsky pr., 29). E-mail: director@pm.pstu.ac.ru.

**Gilev V.G.** – Cand. Sci. (Tech.), senior researcher, Research Centre of Powder Materials Science (Powder Metallurgy Department), PNRPU. E-mail: Xray@pm.pstu.ac.ru.

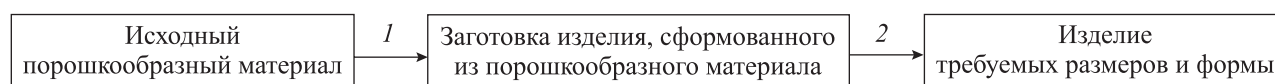
**Citation:** *Antsiferov V.N., Gilev V.G. O roli ob'emnykh i massovykh effektov reaktsii v protsessakh reaktsionnogo spevaniya. Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya. 2015. No. 4. P. 9–20. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2015-4-9-20.*

## Введение

Карбид кремния, нитрид кремния и сиалоны — основа многих перспективных материалов, для получения которых предложено большое количество различных технологических приемов [1–7]. В последние годы разработаны различные технологии получения пористых материалов на их основе [4–21]. Особое место среди этого разнообразия занимают технологии, основанные

на так называемом реакционном спекании (РС) [1–3].

Термин «реакционное спекание» в справочнике [22] представлен как твердофазное спекание многокомпонентных систем, сопровождающееся взаимодействием компонентов и образованием химических соединений. Под эту формулировку подпадает широкий круг технологий получения материалов.



Получение изделий требуемых формы и размеров с использованием метода изменения свойств в объеме заготовки

Более конкретное определение в интернетовском курсе лекций дал А.Ф. Шиманский [4]: «Реакционное спекание — это процесс уплотнения и упрочнения, осуществляемый благодаря прохождению химической реакции при высоких температурах непосредственно в теле прессовки между спекаемым твердым реагентом и внешним газовым или жидким реагентом».

В работах [1–3] специалистами, занимающимися реакционно-спеченными нитридом кремния (РСНК) и карбидом кремния (РСКК), термин «реакционное спекание» трактуется также в узком смысле. При этом РС классифицируется отдельно от твердофазного спекания материалов на основе тех же веществ.

Характерным отличием РС в узком толковании (РСу), по определению И.Я. Гузмана, является сохранение размеров спекаемого тела [3]:

$$L = \text{const}, \quad (1)$$

где  $L$  — размер спекаемого тела, т.е. другими словами — отсутствие усадки, или отсутствие сближения центров исходных зерен в прессовке.

Идею реакционного спекания при сохранении размеров тела независимо развивает С.К. Гордеев, не применяя при этом самого термина РС. Так, он пишет [23]: «Следует остановиться на одной очень важной материаловедческой особенности: материал никогда не существует вне формы. То есть форма является одной из сторон проявления материала. Преобладающее большинство известных традиционных методов основано на придании формы уже известному составу материала. Как альтернатива нами разработан подход, когда состав материала задается после того, как он обрел форму [1]<sup>1</sup>. Имеется в виду, что формирование состава и строения материала осуществляется в объеме заданной формы. Схема получения материала в виде изделия заданной формы представлена на рис. 1. Изготовление изделий по приве-

денной схеме обеспечивает не только практически 100 %-ное использование сырья и устранение стадий механической обработки материалов, но и достижение принципиально новых свойств».

Фактически в приведенном отрывке высказывается идея, близкая к идее реакционного спекания при сохранении размеров и формы изделия.

Автор работы [3] ограничивается задачей получения плотных материалов, поэтому относит к перспективным только те реакции, которые ведут к снижению пористости. При соблюдении условия (1) это становится практически возможным, если один из реагентов вначале находится вне спекаемого тела, диффундирует внутрь пористой заготовки и вступает в реакцию с образованием новых фаз, суммарный объем которых больше, чем объем конденсированных фаз в исходной заготовке.

Спекание чаще всего ассоциируется с уплотнением — в частности, в вводной части монографии [24] специально оговаривается, что термин «уплотнение» употребляется как синоним термина «спекание». Однако при получении пористых материалов уплотнение нежелательно, в этом случае спекание должно придать заготовке прочность и заданные пористость и поровую структуру.

Для получения пористых материалов разработаны процессы РС, основанные на реакциях, при прохождении которых у образца повышается пористость при сохранении его размеров [5–7], т.е. выполнении требования (1).

### Реакционное спекание с положительными объемными эффектами

Более подробно остановимся на том аспекте РСу, который развивает в своих работах И.Я. Гузман [3]: на выборе реакционных систем по величинам массового эффекта реакций (МЭР) и объемного эффекта реакций (ОЭР).

<sup>1</sup> Ссылка [1] в работе [23].

Таблица 1. Расчетные величины эффектов изменения массы и объема для некоторых реакций в системе Si–C–O–N [3]

Номер реакции	Реакция	Исходные реагенты (шихта)	Конечные твердые продукты	Изменения, %	
				массы $\Delta m$	объема $\Delta V$
<b>Система Si–C</b>					
1a	$\text{Si}_T + \text{C}_T = \text{SiC}_T$	Si + C	SiC	0,0	–29,8
1б	$\text{Si}_{T,ж} + \text{C}_T = \text{SiC}_T$	Si	SiC	42,7	4,5
1в	$\text{C}_T + \text{Si}_{ж,Г} = \text{SiC}_T$	C	SiC	233,9	132,0
<b>Система Si–N</b>					
3	$3\text{Si}_{T,ж} + 2\text{N}_2 = \text{Si}_3\text{N}_4$	3Si	$\text{Si}_3\text{N}_4$	66,5	23,1
<b>Система Si–O</b>					
5	$\text{Si} + \text{SiO}_2 = 2\text{SiO}$	Si + $\text{SiO}_2$	2SiO	0,0	10,8
7	$\text{Si} + \frac{1}{2}\text{O}_2 = \text{SiO}$	Si	SiO	57,0	71,5
8	$\text{Si} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2$	Si	$\text{SiO}_2$	113,9	116,7
<b>Система Si–C–N</b>					
9	$\text{Si}_3\text{N}_4 + 3\text{C} = 3\text{SiC} + 2\text{N}_2$	$\text{Si}_3\text{N}_4 + 3\text{C}$	3SiC	–31,8	–39,2
12	$3\text{SiC} + 2\text{N}_2 = \text{Si}_3\text{N}_4 + 3\text{C}$	3SiC	$\text{Si}_3\text{N}_4$	46,6	64,4
<b>Система Si–O–N</b>					
13	$2\text{Si} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{N}_2 = \text{Si}_2\text{ON}_2$	2Si	$\text{Si}_2\text{ON}_2$	78,3	50,2
22	$\text{Si} + \text{SiO} + \text{N}_2 = \text{Si}_2\text{ON}_2$	Si + SiO	$\text{Si}_2\text{ON}_2$	38,8	10,6
23a	$3\text{Si} + \text{SiO}_2$ (кварц) + $2\text{N}_2 = 2\text{Si}_2\text{ON}_2$	3Si + $\text{SiO}_2$	$2\text{Si}_2\text{ON}_2$	38,8	22,9
23б	$3\text{Si} + \text{SiO}_2$ (кристобалит) + $2\text{N}_2 = 2\text{Si}_2\text{ON}_2$	3Si + $\text{SiO}_2$	$2\text{Si}_2\text{ON}_2$	38,8	16,3
23в	$3\text{Si} + \text{SiO}_2$ (плавленый) + $2\text{N}_2 = 2\text{Si}_2\text{ON}_2$	3Si + $\text{SiO}_2$	$2\text{Si}_2\text{ON}_2$	38,8	13,7
24	$\text{Si}_3\text{N}_4 + 3\text{O}_2 = 3\text{SiO}_2 + 2\text{N}_2$	$\text{Si}_3\text{N}_4$	$3\text{SiO}_2$	28,5	76,1
25	$\text{Si}_3\text{N}_4 + 5\text{O}_2 = 3\text{SiO}_2 + 4\text{NO}$	$\text{Si}_3\text{N}_4$	$3\text{SiO}_2$	28,5	76,1
27	$\text{Si}_2\text{ON}_2 + \frac{3}{2}\text{O}_2 = 2\text{SiO}_2 + \text{N}_2$	$\text{Si}_2\text{ON}_2$	$2\text{SiO}_2$	19,9	44,2
<b>Система Si–O–C</b>					
32б	$2\text{Si} + \text{CO} = \text{SiC} + \text{SiO}\uparrow$	2Si	SiC	–28,6	–47,5
35	$3\text{Si} + 2\text{CO} = 2\text{SiC} + \text{SiO}_2$	3Si	$2\text{SiC} + \text{SiO}_2$	66,5	41,9
33	$\text{SiO}_2 + 2\text{C} = \text{SiC} + \text{CO}_2\uparrow$	$\text{SiO}_2 + 2\text{C}$	SiC	–52,3	–66,7
34	$\text{SiO}_2 + 3\text{C} = \text{SiC} + 2\text{CO}\uparrow$	$\text{SiO}_2 + 3\text{C}$	SiC	–58,3	–71,2
37	$\text{SiC} + 2\text{O}_2 = \text{SiO}_2 + \text{CO}_2\uparrow$	SiC	$\text{SiO}_2$	49,9	107,4
39	$\text{SiC} + \text{O}_2 = \text{SiO}_2 + \text{C}$	SiC	$\text{SiO}_2 + \text{C}$	79,8	154,0
45	$\text{SiC} + 2\text{CO} = \text{SiO}_2 + 3\text{C}$	SiC	$\text{SiO}_2 + 3\text{C}$	139,7	247,4
48	$\text{SiC} + \text{CO}_2 = \text{SiO}_2 + 2\text{C}$	SiC	$\text{SiO}_2 + 2\text{C}$	109,7	200,7
50	$\text{SiC} + 3\text{CO}_2 = \text{SiO}_2 + 4\text{CO}\uparrow$	SiC	$\text{SiO}_2$	49,9	107,4
29	$\text{SiC} + 2\text{SiO}_2 = 3\text{SiO}\uparrow + \text{CO}\uparrow$	$\text{SiC} + 2\text{SiO}_2$	–	–100	–
<b>Система Si–C–O–N</b>					
59	$3\text{SiO}_2 + 6\text{C} + 2\text{N}_2 = \text{Si}_3\text{N}_4 + 6\text{CO}\uparrow$	$3\text{SiO}_2 + 6\text{C}$	$\text{Si}_3\text{N}_4$	–44,4	–60,8
68	$3\text{Si} + \text{CO} + \text{N}_2 = \text{SiC} + \text{Si}_2\text{ON}_2$	3Si	$\text{SiC} + \text{Si}_2\text{ON}_2$	66,5	35,0

В табл. 1 приведены расчетные данные [3] по реакциям, которые могут иметь место при получении и эксплуатации ряда керамических материалов в системе Si—C—O—N. При условии (1) МЭР и ОЭР легко подсчитать, зная уравнения химических реакций и плотности исходных компонентов и продуктов реакций.

Для реакции типа  $A_T + B_T = AB$ , разновидностью которой является реакция 1a (см. табл. 1), подсчет можно провести по уравнениям

$$\begin{aligned} \Delta m &= m_{AB} - m_A - m_B, \\ \Delta V &= (V_{AB} - V_A - V_B)/(V_A + V_B), \\ V_{AB} &= m_{AB}/\rho_{AB}, V_A = m_A/\rho_A, V_B = m_B/\rho_B, \end{aligned} \quad (2)$$

где  $m_{AB}$ ,  $m_A$ ,  $m_B$  — молекулярные и атомные массы;  $\rho_{AB}$ ,  $\rho_A$ ,  $\rho_B$  — плотности веществ;  $V_{AB}$ ,  $V_A$ ,  $V_B$  — объемы твердых фаз.

Как показано И.Я. Гузманом, сравнение величин объемных эффектов реакций может дать объяснение преимуществам давно известных технологий получения РСНК и РСКК, быть полезным при разработке новых технологий, например при выборе состава шихты при получении реакционно-спекенного оксинитрида кремния. Когда задачей является получение более плотного и прочного материала, преимущество имеют реакции и состав шихты, обеспечивающие наибольшее значение объемного эффекта. Так, известные процессы РСНК и РСКК, в результате которых получают высококачественные материалы, отличаются положительными массовыми ( $\Delta m$ ) и объемными ( $\Delta V$ ) эффектами реакций, массопереносом реагентов внутрь заготовки извне и отсутствием усадки (см. табл. 1, 2).

Эти процессы достаточно сложные, и их изучению посвящено большое число работ, на основании которых И.Я. Гузманом дано следующее определение РС [3]: «РС можно определить как процесс снижения пористости керамической заготовки путем заполнения ее пор конденсированными продуктами химических реакций, протекающих при участии компонентов, поступающих извне преимущественно в газообразном (в некоторых случаях жидком) состоянии. При этом обязательным условием уплотнения является увеличение молярного объема конденсированных продуктов реакции по сравнению с молярным (атомным)

объемом реагирующих конденсированных фаз заготовки, т.е. положительный объемный эффект реакции. Для таких процессов характерно увеличение прочности, обусловленное уменьшением пористости и связующей ролью новообразований, при отсутствии, как правило, заметных изменений общего объема системы».

Следует также отметить, что (как показано И.Я. Гузманом) расчет величин объемных эффектов реакций может быть полезным при прогнозировании стойкости безоксидной керамики к окислению. Так, высокая стойкость пористого РСНК к окислению на воздухе при высоких температурах объясняется высоким значением ОЭР окисления нитрида кремния (см. табл. 1, реакции 24, 25) [25]. Как известно [26], защитным механизмом, замедляющим окисление РСНК, является зарастание образующимся оксидом кремния выходящих на поверхность устьев пор, что приводит к характерной затухающей кинетике окисления. Это было бы невозможно при отрицательном или просто малом по величине значении ОЭР.

## Реакционное спекание с отрицательными объемными эффектами

Как видно из приведенного выше определения термина «реакционное спекание», для автора работы [3], так же как для автора работы [24], без уплотнения нет спекания. Однако, как показано в работах [5—7], выбор реакционных систем по величине массовых и объемных эффектов реакций [3] может быть использован при получении пористых материалов. Отличием данных работ [5—7] является то, что в них для получения пористых материалов успешно применяют процессы с отрицательными массовыми и объемными эффектами реакций (см. табл. 2, реакции 5—7). При этом синтез пористого SiC по реакции 7 отвечает основному признаку (1) в определении РС [3]. Получение по реакции 7 в процессе обжига материалов с высокой прочностью [7] говорит о том, что выполняется общий признак всех видов спекания — увеличение прочности заготовки в обжиге. Вместе с тем процесс по указанной реакции 7 идет с повышением пористости, т.е. спекание и уплотнение в общем случае — не синонимы.

По нашему мнению, основными признаками РС должны быть:

- постоянство формы и размеров заготовки в обжиге ( $L = \text{const}$ );
- увеличение прочности заготовки в обжиге;
- образование новых фаз в результате взаимодействия реагентов.

На примере процессов 1, 2, 7 (см. табл. 2) просматривается еще одна особенность реакционного спекания, которое проходит, как правило, при значительно более низких температурах, чем обычное (твердо- или жидкофазное) спекание

материалов на основе тех же соединений. Это, по-видимому, является одной из причин или условий выполнения правила  $L = \text{const}$ .

Температуры проведения РС определяются оптимальными условиями осуществления той или иной стадии процесса. Так, на начальных стадиях РС нитрида кремния длительный обжиг заготовки из кремния в азоте проводится при температурах порядка 1300–1350 °С, чтобы избежать плавления кремния, а на конечной стадии температуру повышают до 1450–1600 °С.

При формировании РСКК пропитку кремнием

Таблица 2. Особенности получения пористых материалов методом реакционного спекания и СВС

Номер реакции	Реакция	Особенности	Температура синтеза, °С	$\Delta m, \%$	$\Delta V, \%$
1	$3\text{Si} + 2\text{N}_2 = \text{Si}_3\text{N}_4$	Поступление $\text{N}_2$ внутрь заготовки, отсутствие усадки, $\Delta L = 0$	1350, 1450–1600	+66,7	+24
2	$\text{C}_T + \text{Si}_{\text{ж,г}} = \text{SiC}$	Поступление Si извне внутрь заготовки, $\Delta L = 0 \pm 0,1 \%$	до 1600	+234	+132
3	$3\text{Si} + \text{SiO}_2(\text{кварц}) + \text{N}_2 = 2\text{Si}_2\text{ON}_2$	Поступление $\text{N}_2$ внутрь заготовки, отсутствие усадки, $\Delta L = 0$	1300–1450	+38,6	+22,9
4	Спекание $\text{Al}_2\text{O}_3$ с выгорающей добавкой 20 мас. % графита $\text{C} + \text{O}_2 = \text{CO}_2$ $2\text{C} + \text{O}_2 = 2\text{CO}$	Диффузия $\text{O}_2$ внутрь и удаление $\text{CO}$ и $\text{CO}_2$ изнутри наружу заготовки, $\Delta L = 5 \div 20 \%$	1400–1700	–20	–30,8
5	Синтез $\beta$ -сиалона из каолина в смеси с 20–21,3 % графита в $\text{N}_2$	Диффузия $\text{N}_2$ извне внутрь и удаление $\text{CO}$ и $\text{CO}_2$ изнутри наружу заготовки, $\Delta L = 5 \div 20 \%$	1400	–(33÷40)	–(37÷45)
6	$\text{SiO}_2 + 3\text{C} = \text{SiC} + 2\text{CO}$	Обжиг прессовки из смеси $\text{SiO}_2 + 37 \%$ графита, удаление $\text{CO}$ из заготовки, $\Delta L = 0 \div 2 \%$	1600	–58,3	–71,2
7	$\text{C}_T + \text{Si}_T = \text{SiC}$	Обжиг прессовки из смеси Si + 30 % графита, $\Delta L = 0 \pm 0,1 \%$ , отсутствие газообмена	1100–1600	0	–29,8
8	$\text{C}_T + \text{Ti}_T = \text{TiC}$	Синтез пористого материала на основе TiC в режиме СВС Режим горения Дополнительное разрыхление заготовки из-за быстрого выделения адсорбированных газов	Зависит от шихты и других условий	0	–23,2
9	$\text{Ti}_T + 2\text{B} = \text{TiB}_2$	Синтез пористого материала на основе $\text{TiB}_2$ в режиме СВС Режим горения Дополнительное разрыхление заготовки из-за быстрого выделения адсорбированных газов	до 2300	0	–21,9

заготовки из первичного SiC с добавкой углерода ведут при температурах до 1600 °С, а твердофазное спекание тугоплавких соединений с ковалентной связью становится возможным при температурах  $\geq 0,6 T_{пл}$  [27]. Температуры твердофазного спекания SiC составляют 2100–2200 °С [2]. Поэтому синтез пористого SiC по реакции 7 (см. табл. 2) при температуре 1100 °С из высокодисперсных реакционных смесей позволяет получить материал на основе SiC в нанопористом состоянии [7].

Более низкие температуры синтеза SiC дают возможность вводить в материал сравнительно низкоплавкие твердые смазки и получать триботехнические композиционные материалы методом пропитки нанопористой керамики [28].

Еще одним примером применения реакции 7 (см. табл. 2) является технология получения пористого мембранного слоя из карбида кремния [29]. Первоначально на пористую подложку наносится слой прекурсора из смеси Si/C, при этом используется метод газофазного осаждения, газовый прекурсор — триизопротилсилан, температура осаждения 700 °С. Для превращения осажденного слоя Si/C в мембрану из SiC проводят термообработку при 1000 °С, при которой происходит реакция и достигается повышение пористости мембранного слоя.

## Объемные эффекты реакций в новых технологических разработках

За последние годы в технологиях получения материалов получили развитие некоторые новые разработки, которые интересно обсудить с позиций концепции реакционного спекания вообще и объемных эффектов реакций в частности.

Так, например, вариант реакции



реализован при получении композиционного материала «скелетон» [30].

Процесс включает формование заготовки из зерен алмаза пористостью 30–60 % и последующую ее пропитку жидким кремнием, как при получении реакционно-спеченного карбида кремния. Полученный в результате высокопрочный композит «алмаз — карбид кремния — кремний» известен под названием «скелетон».

Особенностью реакции (3) является то, что плотность и особенно механические свойства конечного вещества — карбида кремния — ниже, чем свойства исходного вещества — алмаза. Поэтому полное прохождение реакции (3) нежелательно. Но так как ОЭР реакции (3) составляет величину 265 %, что значительно больше, чем у реакции 1в с графитом (~132 %, см. табл. 1), то значительное зарастивание пор образующимся SiC происходит и при неполном прохождении реакции. Степень превращения алмаза в карбид кремния зависит от пористости и достигает 27–36 %. Материал отличается высокой жесткостью и износостойкостью [31]. «Скелетон» был опробован в ЗАО «Новомет-Пермь» в качестве материала осевых опор многоступенчатых погружных насосов и показал высокую износостойкость в условиях высоких нагрузок при наличии большого количества абразива [32].

К числу технологических процессов, в ходе которых реализуются реакции с отрицательными значениями массовых объемных эффектов, можно отнести спекание с выгорающими добавками. Последние имеют чаще всего углеродную природу, и их материал выносятся из объема заготовки в результате реакции окисления  $C + O = CO\uparrow$  (см. табл. 2, реакцию 4).

Очень близок к этому процесс получения пористых сиалонов на основе карботермического восстановления каолина [5, 6], при котором объем пор увеличивается за счет как уменьшения объема твердой фазы, так и удаления части исходного материала в виде летучего CO и CO<sub>2</sub> (см. табл. 2, реакцию 5).

Однако эти процессы сопровождаются усадкой вследствие отсутствия жесткого каркаса из огнеупорной фазы на стадии превращения. Поэтому они не отвечают требованию  $L = const$  в части отнесения их к РСу.

Можно отметить работы, в которых используются процессы силикотермии и алюмотермии каолина и других аналогичных минералов при одновременном азотировании для получения материалов на основе X- и O'-β-сиалоновых фаз [33–37]. Получение пористых материалов по технологиям [33–37] при минимальных усадках возможно, но обычно исследователи добиваются большей плотности и прочности материалов с

помощью спекающих добавок и применения высокотемпературного спекания, следующего после этапа синтеза.

В работе [19] показано, что снизить усадку почти до нуля при подобном методе получения пористого сиалона можно при использовании кианита в качестве исходного алюмосиликатного сырья. Это связано с тем, что кианит при нагреве превращается в смесь муллита и оксид кремния с увеличением объема, равным 18 %.

Работ, посвященных прямому синтезу пористой сиалоновой керамики из природных алюмосиликатов, основанному на процессе карботермического восстановления и одновременного азотирования (КВА), очень мало. Кроме наших работ [5, 6] нам известна только одна статья [19]. В то же время синтезу порошков сиалонов этим методом посвящено много работ.

Кажущаяся простота этого пути осложнена возможностью получения в продукте примесей фаз SiC, AlN, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и других сиалоновых фаз в зависимости от параметров процесса, количества углерода и чистоты исходных материалов [38, 39]. Как показывают данные [19], существенное значение имеет также размер частиц в исходном сырье.

Реакция синтеза пористого карбида кремния карботермическим восстановлением оксида кремния опробована нами [40]. Получены материалы с пористостью 83 % и размером пор 1,2 мкм при усадке 1,8 %.

Реакция карботермического восстановления и одновременного азотирования оксида кремния (см. табл. 1, реакцию 59) реализована в [14]. Материалы имеют пористость около 70 %, при этом усадка составляет 13–30 % а прочность при изгибе равна 6–8 МПа. В [15] для получения пористых нитридокремниевых материалов с различной пористостью используется комбинация реакций 59 и 3 (см. табл. 1), соответственно исходная шихта состоит из смеси кремния, оксида кремния и углерода. В зависимости от пропорций меняются пористость и прочность материала. При содержании кремния более 20 % усадка приближается к значениям, близким к нулю. Материалы, полученные таким комбинированным синтезом, выгодно отличаются от обычного РСНК отсутствием остаточного кремния.

Существуют и другие процессы получения материалов, отвечающие требованию  $L = \text{const}$ . Например, к ним относится процесс получения углеродного материала хлорированием карбидов, в частности карбида кремния [41], в ходе которого кремний из состава карбида кремния удаляется за счет взаимодействия с хлором, и в остатке образуется высокопористый материал из графита:



В результате расчета массового и объемного эффектов реакции (4)  $\Delta m = -70 \%$ ,  $\Delta V = -58,9 \%$ .

Для осуществления реакции (4) исходный материал должен быть пористым. В ходе обработки он приобретает дополнительную пористость, причем преимущественно в виде микропор, что представляет интерес для создания сорбентов.

Постоянство размеров обеспечивается при получении композиционного материала (КМ) пропиткой пористой керамической заготовки металлургическим расплавом, сопровождающейся повышением прочности, но если при этом не происходит химических реакций, то этот процесс нельзя отнести к РСу. Примером могут служить пропитка пористой SiC-керамики расплавом на основе алюминия под давлением [28] или самопроизвольная пропитка каркаса из карбида хрома медным сплавом [42]. Близок к РС процесс получения пористого композита из нанодIAMазов, связанных осаждением пиролитического углерода [23].

Так как прочность материала определяется не только пористостью, но и площадью и силой сцепления межзеренных контактов, а также характерной арочной структурой каркаса, то требуется дальнейшее осмысление вопроса о том, какие реакции могут обеспечить прирост прочности заготовки во время процессов, ведущих к увеличению пористости.

Анализ работ по пористым материалам из нитрида кремния показывает, что преимущество по прочности при одинаковой пористости имеют материалы, в структуре которых преобладают кристаллы  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> вытянутой формы.

Из опыта известно, что низкой прочностью характеризуются материалы, полученные с исполь-

зованием реакций с излишне высокими отрицательными значениями ОЭР, сопровождаемых интенсивным газовыделением, например реакций карботермического восстановления оксидов (см. табл. 1, реакции 33, 34).

Реакционное спекание имеет много общего с технологиями самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), особенно при получении этим способом пористых керамических материалов в режиме твердофазного горения [43]. Некоторые процессы реакционного спекания, рассматриваемые в настоящей статье, например получение пористого SiC термообработкой в печи прессовок из смеси кремния и графита, можно отнести к СВС в режиме теплового взрыва по терминологии [43]. Авторы, работающие в области порошковой технологии СВС, основное внимание уделяют тепловым эффектам реакций, тепло- и массопереносу. Порошковая технология СВС выгодно отличается от традиционных порошковых технологий малым энергопотреблением и простым малогабаритным оборудованием при хорошем качестве синтезируемых пористых материалов. Типичными примерами СВС могут быть процессы синтеза пористых материалов на основе TiC и TiB<sub>2</sub> (реакции 8 и 9 в табл. 2) [44, 45]. В отличие от реакционного спекания режим горения при СВС может проходить при более высоких температурах и за короткое время. При этом происходит дополнительное разрыхление заготовки из-за быстрого выделения адсорбированных шихтой газов. При реакционном спекании в аналогичных системах следует избегать режима горения, например за счет малой величины изготавливаемых деталей.

Расчеты объемных эффектов реакций являются полезными ориентирами при разработке некоторых иных технологий. Так, при лазерном инжекционном легировании чугунов титаном [46, 47] небольшой прирост объема лазерной дорожки за счет подачи в расплав порошка титана компенсируется уменьшением объема за счет протекания реакции синтеза карбида титана с отрицательным объемным эффектом (реакция 8 в табл. 2). Это позволяет минимизировать высоту образующегося рельефа обработанной поверхности.

Что касается реакционного спекания, то можно дать лишь некоторые рекомендации предварительного характера по получению новых ма-

териалов методом РС. Для получения плотных конструкционных материалов, как показано еще И.Я. Гузманом, предпочтение следует отдавать реакциям синтеза с наибольшей величиной положительного ОЭР, применять заготовки на основе твердого компонента реакции в виде аллотропической модификации с наибольшей плотностью, с поступлением второго компонента извне вовнутрь заготовки в газообразном или жидком виде.

Для получения пористых материалов на основе тугоплавких соединений следует использовать реакции синтеза из реагентов, находящихся в заготовке и имеющих относительно низкую плотность по сравнению с плотностью конечного продукта.

## Заключение

Таким образом, подход к реакционному спеканию, развиваемый в работах И.Я. Гузмана, заключающийся в выборе перспективных реакционных систем с учетом объемных эффектов реакций, протекающих в ходе получения материала, может быть распространен на технологии получения пористых и высокопористых материалов. Выделение в особую группу процессов реакционного спекания, отвечающих критерию постоянства размеров заготовки в обжиге, целесообразно распространить и на область технологий получения высокопористых материалов.

## Литература

1. Андриевский Р.А., Спивак И.И. Нитрид кремния и материалы на его основе. М.: Металлургия, 1984.
2. Гнесин Г.Г. Карбидокремниевые материалы. М.: Металлургия, 1977.
3. Гузман И.Я. Исследования в области реакционного спекания керамики на основе соединений кремния в системе Si—C—O—N: Автореф. дис. ... докт. техн. наук. М.: МХТИ, 1979.
4. Шиманский А.Ф. Физикохимия композиционных и керамических материалов. Лекция 13. Реакционное спекание. URL: <http://www.twirpx.com/file/736480/> (дата обращения 22.09.2015).
5. Гилев В.Г. Реакционное спекание с отрицательными объемными эффектами // Неорганические материалы. 2002. Т. 38. No. 3. С. 371—377.



6. Анциферов В.Н., Гилев В.Г. Мембранно-пористые материалы из сialона // Огнеупоры и техн. керамика. 2001. No. 2. С. 2—8.
7. Гилев В.Г. Синтез микро- и нанопористых материалов из карбида кремния в ультрадисперсных реакционных системах // Журн. прикл. химии. 2004. Т. 77. No. 4. С. 538—543.
8. Suh M.H., Kwon W.-T., Kim E.B., Kim S.-R., Bae S.Y., Choi D.J., Kim Y. H<sub>2</sub> permeable nanoporous SiC membrane for an IGCC application // J. Ceram. Process. Res. 2009. Vol. 10. No. 3. P. 359—363.
9. Zhao H., Liu Z., Yang Y., Liu X., Zhang K., Li Z. Preparation and properties of porous silicon carbide ceramics through coat-mix and composite additives process // Trans. Nonferr. Met. Soc. China. 2011. Vol. 21. No. 6. P. 1329—1334.
10. Yang H., Zhao H., Li Z., Zhang K., Liu X., Tang C. Microstructure evolution process of porous silicon carbide ceramics prepared through coat-mix method // Ceram. Int. Vol. 38. No. 4. P. 2213—2218.
11. Zhu S., Ding S., Xi H., Ruoding Wang R. Low-temperature fabrication of porous SiC ceramics by preceramic polymer reaction bonding // Mater. Lett. 2005. Vol. 59. No. 5. P. 595—597.
12. Zhu S., Hong-An Xi, Li Q., Wang R. In situ growth of  $\beta$ -SiC nanowires in porous SiC ceramics // J. Amer. Ceram. Soc. 2005. Vol. 88. No. 9. P. 2619—2621.
13. Zhu S., Ding S., Xi H., Li Q., Wang R. Preparation and characterization of SiC/cordierite composite porous ceramics // Ceram. Int. 2007. Vol. 3. No. 1. P. 115—118.
14. Shan S.-Y., Yang J.-F., Gao J.-Q. Porous silicon nitride ceramics prepared by reduction—nitridation of silica // J. Amer. Ceram. Soc. 2005. Vol. 88. No. 9. P. 2594—2596.
15. Lu Y., Yang J., Lu W., Liu R., Qiao G., Bao C. Porous silicon nitride ceramics fabricated by carbothermal reduction-reaction bonding // Mater. Manuf. Processes. 2011. Vol. 26. No. 6. P. 855—861.
16. Diaz A., Hampshire S., Yang J.-F., Ohji T., Kanzaki S. Comparison of mechanical properties of silicon nitrides with controlled porosities produced by different fabrication routes // J. Amer. Ceram. Soc. 2005. Vol. 88. No. 3. P. 698—706.
17. Dechang Jia, Yingfeng Shao, Boyang Liu, Yu Zhou. Characterization of porous silicon nitride/silicon oxynitride composite ceramics produced by sol infiltration // Mater. Chem. Phys. 2010. Vol. 124. No. 1. P. 97—101.
18. Jiang G.-P., Yang J.-F., Gao J.-Q. Extrusion of porous silicon nitride using different binders // J. Ceram. Process. Res. 2010. Vol. 11. No. 1. P. 126—128.
19. Karunaratne B.S.B., Kim H.-D. Fabrication of low cost shrinkage-free porous sialon ceramics // J. Ceram. Process. Res. 2009. Vol. 10. No. 5. P. 581—588.
20. Xu X., Fu R., Chen K., Ferreira J.M.F. Cost-effective fabrication of porous  $\alpha$ -SiAlON bonded  $\beta$ -SiAlON ceramics // Mater. Lett. 2005. Vol. 59. No. 19—20. P. 2601—2604.
21. Yue J., Dong B., He E., Wang H. Porous  $\beta$ -SiAlON ceramic with closed packed macropore // Mater. Manuf. Processes. 2011. Vol. 26. No. 9. P. 1229—1232.
22. Шведков Е.Л., Денисенко Э.Т., Ковенский И.И. Словарь-справочник по порошковой металлургии. Киев: Наук. думка, 1982.
23. Гордеев С.К. Трехмерные углеродные наноматериалы // Вопр. материаловедения. 2008. No. 2. С. 163—174.
24. Гегузин Я.И. Физика спекания. М.: Наука, 1984.
25. Гузман И.Я., Литвин Ю.Н., Путья Е.В. Кинетика окисления керамики из нитрида и оксинитрида кремния // Огнеупоры. 1974. No. 2. С. 47—52.
26. Porz F., Thummler F. Oxidation mechanism of porous silicon nitride // J. Mater. Sci. 1984. Vol. 19. No. 4. P. 1283—1285.
27. Andrievskii R.A. Nanocrystalline high melting point compound-based materials // J. Mater. Sci. 1994. Vol. 29. P. 614—631.
28. Анциферов В.Н., Гилев В.Г., Рабинович А.И. Триботехнические свойства композиционных материалов Al—SiC и Al—SiC—MnS, полученных инфльтрацией преформ на основе нанопористой керамики // Огнеупоры и техн. керамика. 2005. No. 3. С. 2—6.
29. Ciora R.J., Fayyaz B., Liu P.K.T., Suwanmethanond V., Mallada R., Sahimi M., Tsotsis T.T. Preparation and reactive applications of nanoporous silicon carbide membranes // Chem. Eng. Sci. 2004. Vol. 59. No. 22—23. P. 4957—4965.
30. Гордеев С.К., Жуков С.Г., Данчукова Л.В., Экстрем Т.С. Особенности получения композиционных материалов на основе алмаза, карбида кремния и кремния при низких давлениях // Неорган. материалы. 2001. Т. 37. No. 6. С. 691—696.
31. Гордеев С.К., Жуков С.Г., Данчукова Л.В. Новые возможности применения износостойких алмазных композиционных материалов // Инструм. світ. 2003. No. 2 (18). С. 4—6.
32. Ипполитов Н.Г. К вопросу надежности осевых опор // Нефтегаз. машиностроение. 2006. No. 12. С. 64.
33. Sheppard C.M., MacKenzie K.J.D., Barris G.C., Meinhold R.H. A new silicothermal route to the formation of X-phase sialon: the reaction sequence in the presence and absence of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // J. Europ. Ceram. Soc. 1997. Vol. 17. No. 5. P. 667—673.

34. Sheppard C.M., MacKenzie K.J.D., Ryan M.J. The physical properties of sintered X-phase sialon prepared by silicothermal reaction bonding // *J. Europ. Ceram. Soc.* 1998. Vol. 18. No. 3. P. 185—191.
35. Jamshidi A., Nourbakhsh A.A., Jafari M., Naghibi S. Combination of mechanical activation and silicothermal reduction and nitridation process to form X-sialon by using andalusite precursor // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2012. Vol. 555. No. 1. P. 112—120.
36. Rouquié Y., Jones M.I., Brown I.W., White G.V. Influence of nitrogen overpressure on the nitridation, densification and formation of  $\beta$ -SiAlONs produced by silicothermal reduction // *J. Europ. Ceram. Soc.* 2013. Vol. 33. No. 4. P. 859—867.
37. Анциферов В.Н., Гилев В.Г. Реакционное спекание нетрадиционных систем // Физико-химические проблемы создания новых конструкционных керамических материалов. Сырье, синтез, свойства: Тез. докл. IV Всерос. конф. (г. Сыктывкар, 4—8 июня 2001 г.). Сыктывкар, 2002. С. 12—13. URL: <http://chemi.komisc.ru/old/pdf/conf/conf1-2001-abs-content.pdf> (дата обращения 22.09.2015).
38. Гилев В.Г. ИК-спектры и структура фаз системы Si—Al—O—N, полученных карботермическим восстановлением и одновременным азотированием каолина // *Неорганические материалы.* 2001. No. 10. С. 1224—1229.
39. Antsiferov V.N., Gilyov V.G., Karmanov V.I. IR-spectra and phases structure of sialons // *Vibr. Spectrosc.* 2002. Vol. 30. No. 2. P. 169—173.
40. Гилев В.Г., Бусовикова Т.М., Логинов М.Г. Пористые карбидокремниевые материалы, реакционно спеченные при отрицательных объемных эффектах // *Изв. вузов. Цвет. металлургия.* 2003. No. 1. С. 58—64.
41. Гордеев С.К., Варпанова А.В. Изменение пористости в процессе получения карбидных материалов и создания на их основе компактных углеродных адсорбентов // *Журн. прикл. химии.* 1994. Т. 67. No. 7. С. 1080—1084.
42. Larsson P., Axün N., Akdogan G., Ekström T., Gordeev S. Wear of chromium carbide-copper composites with continuous phases // *Tribol. Lett.* 2004. Vol. 16. No. 1—2. P. 59—64.
43. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов: Учеб. пос. / Под ред. В.Н. Анциферова. М.: Машиностроение-1, 2007.
44. Андриянов Д.И., Амосов А.П., Самборук А.П. Использование гранулирования в технологии самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения пористого карбида титана // *Вестн. Самарского гос. технич. ун-та. Сер. Техн. науки.* 2014. No. 3 (43). С. 73—80.
45. Андриянов Д.И., Амосов А.П., Латухин Е.И., Самборук А.П., Байриков И.М., Щербовских А.Е. Получение биосовместимых пористых материалов на основе моноборида титана методом СВС // *Вестн. Самарского гос. технич. ун-та. Сер. Техн. науки.* 2011. No. 4 (32). С. 96—101.
46. Verežub O.N., Kálazi Z., Buza G., Boross P., Vero B., Kaptay G. Surface metal matrix composite Fe—Ti—C/TiC layers produced by laser melt injection technology // *Int. conf. «Advanced metallic materials»* (Smolenice, Slovakia, 5—7 Nov. 2003). P. 297—300.
47. Гилев В.Г., Морозов Е.А. Лазерное инъекционное легирование аустенитного чугуна ЧН16Д7ГХ титаном // *Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия.* 2015. No. 3. С. 44—52.

## References

1. Andrievskii R.A., Spivak I.I. Nitrid kremniya i materialy na ego osnove [Silicon nitride based materials]. Moscow: Metallurgiya, 1984.
2. Gnesin G.G. Karbidokremnievye materialy [Silicon carbide materials]. Moscow: Metallurgiya, 1977.
3. Guzman I.Ya. Issledovaniya v oblasti reaktsionnogo spekaniya keramiki na osnove soedinenii kremniya v sisteme Si—C—O—N [Studies on the reaction sintering of ceramics based on silicon compounds in the Si—C—O—N system]: Abstract of the dissertation of D. Sci. Moscow: MKhTI, 1979.
4. Shimanskii A.F. Fizikokhimiya kompozitsionnykh i keramicheskikh materialov. Lektsiya 13. Reaktsionnoe spekanie [Physical chemistry of composite and ceramic materials. Lecture 13. The reaction sintering]. URL: <http://www.twirpx.com/file/736480/> (accessed: 22.09.2015).
5. Gilev V.G. Reaction sintering with negative volume changes. *Inorgan. Mater.* 2002. Vol. 38. No. 3. P. 296—301.
6. Antsiferov V.N., Gilev V.G. Membrane porous materials from sialon. *Refract. Industr. Ceram.* 2001. Vol. 42. No. 1—2. P. 57—63.
7. Gilev V.G. Synthesis of micro- and nanoporous materials from silicon carbide in ultradisperse reaction systems. *Russ. J. Appl. Chem.* 2004. Vol. 77. No. 4. P. 531—537.
8. Suh M.H., Kwon W.-T., Kim E.B., Kim S.-R., Bae S.Y., Choi D.J., Kim Y. H<sub>2</sub> permeable nanoporous SiC membrane for an IGCC application. *J. Ceram. Process. Res.* 2009. Vol. 10. No. 3. P. 359—363.

9. Zhao H., Liu Z., Yang Y., Liu X., Zhang K., Li Z. Preparation and properties of porous silicon carbide ceramics through coat-mix and composite additives process. *Trans. Nonferr. Met. Soc. China*. 2011. Vol. 21. No. 6. P. 1329–1334.
10. Yang H., Zhao H., Li Z., Zhang K., Liu X., Tang C. Microstructure evolution process of porous silicon carbide ceramics prepared through coat-mix method. *Ceram. Int.* Vol. 38. No. 4. P. 2213–2218.
11. Zhu S., Ding S., Xi H., Ruoding Wang R. Low-temperature fabrication of porous SiC ceramics by preceramic polymer reaction bonding. *Mater. Lett.* 2005. Vol. 59. No. 5. P. 595–597.
12. Zhu S., Hong-An Xi, Li Q., Wang R. In situ growth of  $\beta$ -SiC nanowires in porous SiC ceramics. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2005. Vol. 88. No. 9. P. 2619–2621.
13. Zhu S., Ding S., Xi H., Li Q., Wang R. Preparation and characterization of SiC/cordierite composite porous ceramics. *Ceram. Int.* 2007. Vol. 3. No. 1. P. 115–118.
14. Shan S.-Y., Yang J.-F., Gao J.-Q. Porous silicon nitride ceramics prepared by reduction–nitridation of silica. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2005. Vol. 88. No. 9. P. 2594–2596.
15. Lu Y., Yang J., Lu W., Liu R., Qiao G., Bao C. Porous silicon nitride ceramics fabricated by carbothermal reduction-reaction bonding. *Mater. Manuf. Processes*. 2011. Vol. 26. No. 6. P. 855–861.
16. Diaz A., Hampshire S., Yang J.-F., Ohji T., Kanzaki S. Comparison of mechanical properties of silicon nitrides with controlled porosities produced by different fabrication routes. *J. Amer. Ceram. Soc.* 2005. Vol. 88. No. 3. P. 698–706.
17. Dechang Jia, Yingfeng Shao, Boyang Liu, Yu Zhou. Characterization of porous silicon nitride/silicon oxynitride composite ceramics produced by sol infiltration. *Mater. Chem. Phys.* 2010. Vol. 124. No. 1. P. 97–101.
18. Jiang G.-P., Yang J.-F., Gao J.-Q. Extrusion of porous silicon nitride using different binders. *J. Ceram. Process. Res.* 2010. Vol. 11. No. 1. P. 126–128.
19. Karunaratne B.S.B., Kim H.-D. Fabrication of low cost shrinkage-free porous sialon ceramics. *J. Ceram. Process. Res.* 2009. Vol. 10. No. 5. P. 581–588.
20. Xu X., Fu R., Chen K., Ferreira J.M.F. Cost-effective fabrication of porous  $\alpha$ -SiAlON bonded  $\beta$ -SiAlON ceramics. *Mater. Lett.* 2005. Vol. 59. No. 19–20. P. 2601–2604.
21. Yue J., Dong B., He E., Wang H. Porous  $\beta$ -SiAlON ceramic with closed packed macropore. *Mater. Manuf. Processes*. 2011. Vol. 26. No. 9. P. 1229–1232.
22. Shvedkov E.L., Denisenko E.T., Kovenskii I.I. Slovar’-spravochnik po poroshkovo metallurgii [Dictionary reference for powder metallurgy]. Kiev: Naukova dumka, 1982.
23. Gordeev S.K. Trekhmernye uglerodnye nanomaterialy [Three-dimensional carbon nanomaterials]. *Voprosy materialovedeniya*. 2008. No. 2. P. 163–174.
24. Geguzin Ya.I. Fizika spevaniya [Physics of sintering]. Moscow: Nauka, 1984.
25. Guzman I.Ya., Litvin Yu.N., Putrya E.V. Kinetika oksleniya keramiki iz nitrida i oksinitrida kremniya [The kinetics of the oxidation of silicon nitride and silicon oxynitride ceramics]. *Ogneupory*. 1974. No. 2. P. 47–52.
26. Porz F., Thummler F. Oxidation mechanism of porous silicon nitride. *J. Mater. Sci.* 1984. Vol. 19. No. 4. P. 1283–1285.
27. Andrievskii R.A. Nanocrystalline high melting point compound-based materials. *J. Mater. Sci.* 1994. Vol. 29. P. 614–631.
28. Antsiferov V.N., Gilev V.G., Rabinovich A.I. Tribotekhnicheskie svoystva kompozitsionnykh materialov Al–SiC i Al–SiC–MnS, poluchennykh infiltratsiei preform na osnove nanoporisto keramiki [Tribological properties of composite material Al–SiC and Al–SiC–MnS received by infiltration of preforms based on nanoporous ceramics]. *Ogneupory i tekhnicheskaya keramika*. 2005. No. 3. P. 2–6.
29. Ciora R.J., Fayyaz B., Liu P.K.T., Suwanmethanond V., Mallada R., Sahimi M., Tsotsis T.T. Preparation and reactive applications of nanoporous silicon carbide membranes. *Chem. Eng. Sci.* 2004. Vol. 59. No. 22–23. P. 4957–4965.
30. Gordeev S.K., Zhukov S.G., Danchukova L.V., Ekstrem T.S. Osobnosti polucheniya kompozitsionnykh materialov na osnove almaza, karbida kremniya i kremniya pri nizkikh davleniyakh [Features of producing composite materials based on diamond, silicon carbide and silicon at low pressures]. *Neorganicheskie materialy*. 2001. Vol. 37. No. 6. P. 691–696.
31. Gordeev S.K., Zhukov S.G., Danchukova L.V. Novye vozmozhnosti primeneniya iznosostoikikh almaznykh kompozitsionnykh materialov [New applications of wear resistant diamond composite materials]. *Instrumental’nyi cvit*. 2003. Vol. 18. No. 2 (18). P. 4–6.
32. Ippolitov N.G. K voprosu nadezhnosti osevykh opor [On the question of the reliability of the axial bearings]. *Neftegazovoe mashinostroenie*. 2006. No. 12. P. 64.
33. Sheppard C.M., MacKenzie K.J.D., Barris G.C., Meinhold R.H. A new silicothermal route to the formation of X-phase sialon: the reaction sequence in the presence and absence of  $Y_2O_3$ . *J. Europ. Ceram. Soc.* 1997. Vol. 17. No. 5. P. 667–673.
34. Sheppard C.M., MacKenzie K.J.D., Ryan M.J. The physical properties of sintered X-phase sialon prepared by silicothermal reaction bonding. *J. Europ. Ceram. Soc.* 1998. Vol. 18. No. 3. P. 185–191.

35. Jamshidi A., Nourbakhsh A.A., Jafari M., Naghibi S. Combination of mechanical activation and silicothermal reduction and nitridation process to form X-sialon by using andalusite precursor. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 2012. Vol. 555. No. 1. P. 112—120.
36. Rouquié Y., Jones M.I., Brown I.W., White G.V. Influence of nitrogen overpressure on the nitridation, densification and formation of  $\beta$ -SiAlONs produced by silicothermal reduction. *J. Europ. Ceram. Soc.* 2013. Vol. 33. No. 4. P. 859—867.
37. Antsiferov V.N., Gilev V.G. Reaktsionnoe spekanie netradsionnykh sistem [Reaction sintering of non-traditional systems]. In: *Fiziko-khimicheskie problemy sozdaniya novykh konstruksionnykh keramicheskikh materialov. Syr'e, sintez, svoistva: IV Vseros. konf. Abstrakts (Syktyvkar, 4—8 June 2001). Syktyvkar, 2002. P. 12—13. URL: http://chemi.komisc.ru/old/pdf/conf/conf1-2001-abs-content.pdf* (accessed: 22.09.2015).
38. Gilev V.G. IR spectra and structure of Si—Al—O—N phases prepared by carbothermal reduction of kaolin in nitriding atmosphere. *Inorg. Mater.* 2001. Vol. 37. No. 10. P. 1041—1045.
39. Antsiferov V.N., Gilyov V.G., Karmanov V.I. IR-spectra and phases structure of sialons. *Vibr. Spectrosc.* 2002. Vol. 30. No. 2. P. 169—173.
40. Gilev V.G., Busovikova T.M., Loginov M.G. Poristye karbidokremnievye materialy, reaktsionno spechennye pri otritsatel'nykh ob'emnykh effektakh [Porous silicon carbide reaction sintered at negative volume effects]. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya.* 2003. No. 1. P. 58—64.
41. Gordeev S.K., Vartanova A.V. Izmenenie poristosti v protsesse polucheniya karbidnykh materialov i sozdaniya na ikh osnove kompaktnykh uglerodnykh adsorbentov [Porosity changes in the process of obtaining of carbide material and during of making of them carbon adsorbents]. *Zhurnal prikladnoi khimii.* 1994. Vol. 67. No. 7. P. 1080—1084.
42. Larsson P., Axün N., Akdogan G., Ekström T., Gordeev S. Wear of chromium carbide-copper composites with continuous phases. *Tribol. Lett.* 2004. Vol. 16. No. 1—2. P. 59—64.
43. Poroshkovaya tekhnologiya samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza materialov: Ucheb. pos. [Powder technology SHS of materials. Textbook]. Ed. V.N. Antsiferov. Moscow: Mashinostroenie-1, 2007.
44. Andriyanov D.I., Amosov A.P., Samboruk A.R. Ispol'zovanie granulirovaniya v tekhnologii samorasprostranyayushchegosya vysokotemperaturnogo sinteza dlya polucheniya poristogo karbida titana [Using the granulation SHS technology to produce porous titanium carbide]. *Vestnik Samarskogo gos. tekhnicheskogo universiteta. Ser. Tekhnicheskie nauki.* 2014. Vol. 43. No. 3 (43). P. 73—80.
45. Andriyanov D.I., Amosov A.P., Latukhin E.I., Samboruk A.R., Bairikov I.M., Shcherbovskikh A.E. Poluchenie biosovmestimyykh poristyykh materialov na osnove monoborida titana metodom SVS [Preparation of porous biocompatible materials based on mono titanium boride by SHS]. *Vestnik Samarskogo gos. tekhnicheskogo universiteta. Ser. Tekhnicheskie nauki.* 2011. No. 4 (32). P. 96—101.
46. Verezub O.N., Kólazi Z., Buza G., Boross P., Vero B., Kaptay G. Surface metal matrix composite Fe—Ti—C/TiC layers produced by laser melt injection technology. *Int. conf. «Advanced metallic materials»* (Smolenice, Slovakia, 5—7 Nov. 2003). P. 297—300.
47. Gilev V.G., Morozov E.A. Lazernoe inzhektionsionnoe legirovanie austenitnogo chuguna ЧН16Д7ГХ титаном [Laser injection doping titanium austenitic iron CHN16D7GH]. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya.* 2015. No. 3. P. 44—52.