

УДК 66.017:666.7

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ПОРИСТОЙ КЕРАМИКИ НА ОСНОВЕ РЕАКЦИОННОСВЯЗАННОГО НИТРИДА КРЕМНИЯ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПОЛЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МИКРОСФЕР

© 2019 г. Н. К. Георгиу¹, *, И. Ф. Георгиу¹, К. В. Клемазов¹,
М. Г. Лисаченко¹, А. О. Забейайлов¹, М. Ю. Русин¹

¹АО «ОНПП Технология им. А.Г. Ромашина», Киевское ш., 15, Калужская обл., Обнинск, 249030 Россия
*e-mail: nkceram@gmail.com

Поступила в редакцию 21.11.2018 г.

После доработки 10.06.2019 г.

Принята к публикации 03.07.2019 г.

Предложен способ получения пористого реакционносвязанного нитрида кремния (РСНК) путем введения порообразователя, одноосного прессования и последующего реакционного спекания в вакуумной печи. В качестве порообразователя использован коммерчески доступный порошок полых полимерных микросфер (Akzonobel) со средним диаметром 9 мкм. Исследованы прочностные, диэлектрические и теплофизические свойства керамики в зависимости от содержания порообразователя в заготовках. Разработанная технология позволяет получать пористый РСНК со следующим уровнем свойств: $\sigma_{\text{изг}} = 48$ МПа, $\epsilon = 3.2$, $\text{tg}\delta = 35 \times 10^{-4}$ на частоте 10 ГГц, $\lambda = 0.96$ Вт/(м К) при 1100°C. Полученный материал перспективен для использования в промышленности в качестве радиопрозрачного конструкционного материала с пониженной теплопроводностью.

Ключевые слова: реакционносвязанный нитрид кремния, пористая керамика, конструкционная керамика, порообразователь

DOI: 10.1134/S0002337X19120054

ВВЕДЕНИЕ

Керамика на основе реакционно-связанного нитрида кремния (РСНК) является одним из немногих материалов с набором свойств, необходимых для изготовления теплонагруженных элементов конструкций аэрокосмического назначения. Так, РСНК имеет высокую механическую прочность ($\sigma_{\text{изг}} = 200\text{--}300$ МПа), обладает стойкостью к действию высоких температур (длительно при 1400°C, кратковременно до 1900°C), стойкостью к дождевой и пылевой эрозии, сохраняет диэлектрические характеристики в широком диапазоне температур [1–3].

В то же время, сравнительно высокая теплопроводность ($\lambda \sim 20$ Вт/(м К) при 20°C) керамики на основе нитрида кремния может ограничивать применение материала. В частности, возникает проблема защиты от перегрева радиоэлектронной аппаратуры в процессе полета высокоскоростного летательного аппарата [4].

Теплопроводность керамики на основе Si_3N_4 зависит от множества факторов, таких как пористость, распределение пор по размерам, наличие дефектов в кристаллической решетке, морфология кристаллов, наличие примесей в керамике,

соотношение α - и β -фаз и др. [5–8]. Согласно теоретическим расчетам, значение теплопроводности монокристаллов α - и β - Si_3N_4 составляет приблизительно 105 и 225 в направлении кристаллографической оси a и 170 и 450 Вт/(м К) в направлении оси c соответственно [9]. Выпускаемые промышленностью керамические Si_3N_4 -материалы на основе РСНК, как правило, имеют поликристаллическую структуру и значительно меньшие значения теплопроводности – от 10 до 30 Вт/(м К).

В литературе описаны попытки создания материала на основе нитрида кремния с пониженным коэффициентом теплопроводности ($\lambda \sim 0.5\text{--}3$ Вт/(м К)) за счет увеличения его пористости до 40–60% [10, 11]. Высокопористый нитрид кремния может быть получен одним из известных способов, таких как введение порообразователя [12, 13], криогенная сушка [14], вспенивание [15–17], гелевое литье [18], метод мгновенного сгорания (flash combustion method) [19] и др.

Введением порообразователя получают пористую керамику с пористостью 40–60%. Недостатком метода является получаемое в процессе неоднородное распределение пор в материале вследствие неомогенного распределения поро-

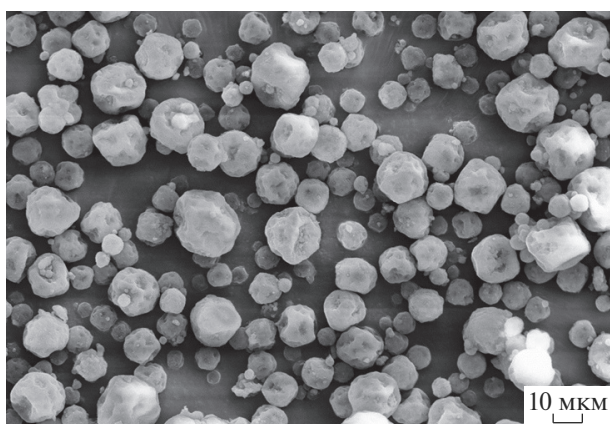


Рис. 1. Микрофотография (СЭМ) порообразователя.

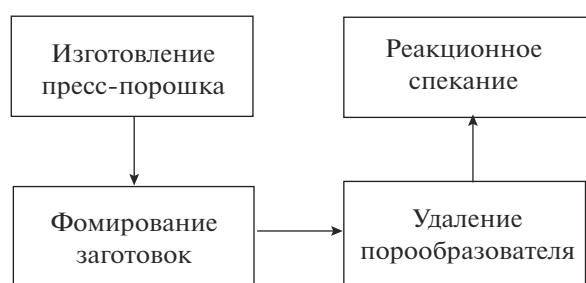


Рис. 2. Схема получения пористой РСНК.

образователя в процессе смешения и формования. Вспениванием получают открытоячеистые пенокерамики с низкой плотностью и пористостью 75–90%, которые используют в основном в качестве огнеупоров, а также фильтрующих материалов. К недостаткам метода следует отнести относительно большой размер получаемых пор (100–400 мкм), малую толщину стенки и, как следствие, низкую прочность (1–5 МПа). Прочие методы не столь распространены ввиду технологической сложности, дорогостоящего оборудования или в силу узкой специфики.

Помимо ограничения по теплопроводности применение РСНК может затруднять относительно высокое для радиопрозрачных компонентов значение диэлектрической проницаемости ($\epsilon \sim 5.6\text{--}6.3$ на частоте 10 ГГц) [4, 20]. Известно, что для керамических материалов диэлектрическая проницаемость снижается с увеличением пористости. Но в то же время падает и прочность. Прочность пористой керамики зависит как от плотности и прочности твердой составляющей [21], так и от пористости и размеров пор [22, 23]. При этом наибольший вклад в снижение прочности вносят крупные поры, с диаметром более 20 микрон, являющиеся концентраторами напряжений [22, 23]. Таким образом, практическую значимость имеют спосо-

бы получения пористого РСНК, позволяющие контролировать размер пор в материале.

Примером способа получения пористого нитрида кремния с контролируемым размером пор может быть публикация [24]. Авторы предложили способ получения высокопористого спеченного нитрида кремния, исследовали зависимость прочностных и диэлектрических свойств получаемой керамики от размера и количества порообразователя.

В статье [25] предложен способ получения РСНК с пористостью 48–52%. Проведено исследование влияния размера пор на прочность материала.

Теплофизические свойства материалов, полученных в этих работах, не исследовались.

В настоящей работе для получения высокопористого РСНК был выбран метод, объединяющий введение порообразователя (наполнителя) и одноосное прессование с последующим реакционным спеканием.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Помолом кремния полупроводниковой чистоты в шаровой мельнице в течение 24 ч был получен порошок Si ($d_{50} \sim 8$ мкм). В качестве порообразователя были использованы коммерчески доступные микросферы сополимера метилметакрилата с акрилонитрилом (Akzonobel) со средним диаметром частиц 9 мкм (рис. 1).

Процесс получения высокопористого РСНК представлен на рис. 2. Основные стадии включают в себя изготовление пресс-порошка, прессование заготовок, удаление порообразователя и последующее реакционное спекание.

Изготовление пресс-порошка вели следующим образом: в 3%-ный водный раствор поливинилового спирта последовательно загружали полимерные микросферы, ПАВ на основе полиакрилата аммония (Dolarix CE 64), порошок кремния. Использовали составы (кремний + порообразователь) с содержанием порообразователя 5, 10, 15, 25, 30, 40 мас. %. К указанным составам добавляли 0.5 мас. % ПАВ. Смешение компонентов осуществляли с помощью высокоскоростного смесителя. Полученная суспензия была просушена до влажности 18–20%, а затем протерта на протирачной машине через стальные сита 800 мкм, затем 400 мкм. Готовый пресс-порошок досушивали до влажности 6–8%, после чего прессовали на одноосном прессе балки и диски при давлениях 100, 150 и 200 МПа.

На следующей стадии прессованные заготовки помещали в муфельную печь для удаления порообразователя. Температурный режим процесса был подобран на основе данных синхронного термического анализа (СТА) чистого порообразо-

вателя, проведенного в потоке воздуха со скоростью нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ (рис. 3).

Поскольку реакция разложения порообразователя экзотермическая, на пиках, соответствующих наиболее интенсивному выделению тепла, было проведено термостатирование для исключения разрушения заготовок вследствие активного газовыделения. Образцы размещали на подложках из нитрида кремния, нагревали до 620°C в течение 24 ч, затем инерционно охлаждали. После удаления порообразователя заготовки загружали в вакуумную печь и азотировали с подъемом температуры до 1450°C .

Полученную керамику механически обрабатывали до следующих размеров: балки $7 \times 7 \times 60$ мм, $4 \times 4 \times 50$ мм, диски диаметром 49.5 мм с $h = 4.5$ мм. Кажущуюся плотность ρ и открытую пористость P_o измеряли методом гидростатического взвешивания в воде при комнатной температуре с предварительной выдержкой образцов керамики при 170°C в течение 2 ч и дегазацией в вакууме в течение 20 мин. Заполнение образцов водой проводили под вакуумом. Для измерения предела прочности на изгиб $\sigma_{\text{изг}}$ были проведены испытания трехточечным методом нагружения согласно ГОСТ 24409-80 со скоростью нагружения 1.5 мм/мин и расстоянием между опорами 50 мм. Диэлектрическая проницаемость ϵ и тангенс угла диэлектрических потерь $\text{tg}\delta$ были определены на частоте 10 ГГц при температуре 20°C .

Фазовый состав керамики был определен с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-6 (CuK_α -излучение). Микроструктуру керамики наблюдали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) EVO 40XVP. Распределение пор по размерам измеряли методом ртутной порозиметрии на приборе Pascal 140/440.

Температурный коэффициент линейного расширения (ТКЛР) определяли на воздухе в диапазоне от 20 до 900°C на dilatометре Netzsch DIL 402C по ГОСТ 10978-2014. Методом лазерной вспышки была измерена температуропроводность a на образцах размерами $10 \times 10 \times 2.5$ мм при температуре до $700/1100^\circ\text{C}$ на приборе Netzsch LFA 457 на воздухе. Методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) была измерена теплоемкость C_p на приборе Netzsch DSC 404F1 в интервале температур от 20 до 1100°C в потоке азота. Теплопроводность λ рассчитывали из измеренных величин плотности, теплоемкости и температуропроводности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентгенофазового анализа (рис. 4) показывают, что полученная пористая керамика состоит из α - и β -фаз Si_3N_4 и небольшой доли $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$.

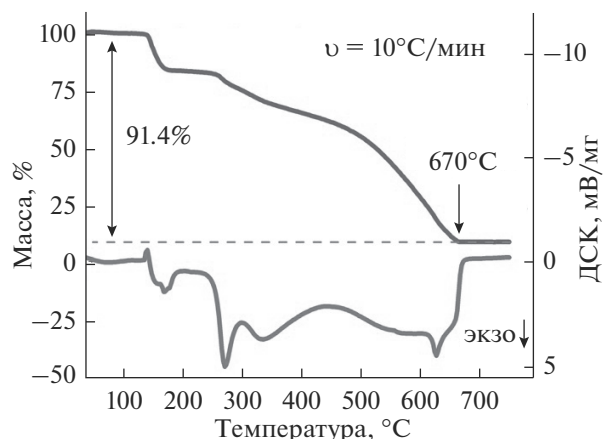


Рис. 3. Кривая СТА порообразователя.

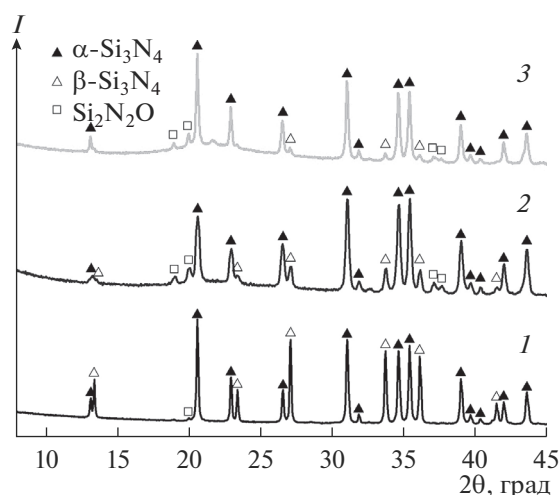


Рис. 4. Рентгенограммы образцов пористого РСНК с содержанием порообразователя в пресс-порошке 10 (1), 30 (2), 40% (3).

Сравнивая интенсивности пиков α - и β - Si_3N_4 в образцах 1, 2, 3, можно заметить, что с ростом содержания порообразователя в пресс-порошке растет доля α -фазы в керамике (табл. 1). Керамика с 40% порообразователя в пресс-порошке на 75% состоит из α - Si_3N_4 , что может свидетельствовать о преимущественном завершении реакции азотирования до начала плавления кремния (1410°C). В перспективе при получении пористого РСНК это позволит снизить максимальную температуру процесса реакционного спекания.

Прочностные и диэлектрические свойства полученной керамики в зависимости от содержания порообразователя в заготовках и давления прессования представлены в табл. 2.

Наблюдается тенденция к снижению кажущейся плотности и прочности на изгиб с увеличением содержания порообразователя в заготовках, а также рост пористости. По данным табл. 2 по-

Таблица 1. Основные кристаллические фазы пористой керамики на основе РСНК

Содержание порообразователя, %	Фазовый состав, %		
	α -Si ₃ N ₄	β -Si ₃ N ₄	Si ₂ N ₂ O
10	55	34	5
30	68	15	9
40	75	6	11

строен график зависимости прочности на изгиб от открытой пористости (рис. 5).

Полученная закономерность хорошо согласуется с данными [26]. В то же время значения $\sigma_{изг}$ для образцов керамики, полученных прессованием заготовок при 200 МПа, выше встречающихся в литературе величин для керамики РСНК с пористостью 50%. Например, в работе [25] прочность образцов РСНК с пористостью 48–54% не превышает 31 МПа. По мнению авторов, это обусловлено наличием в материале крупных пор диаметром ~100 мкм.

Для исследования влияния давления прессования на прочность получаемой керамики были построены зависимости прочности на изгиб от содержания порообразователя при различных давлениях прессования (рис. 6).

Прослеживается прямая зависимость между давлением прессования и прочностью получаемой керамики. Пористый РСНК, получаемый прессованием заготовок при 200 МПа, в среднем имеет на 10% большую прочность на изгиб по сравнению с керамикой, получаемой прессованием заготовок при 150 МПа, и на 20% больше керамики, получаемой прессованием заготовок при 100 МПа.

Наблюдаемый рост прочности в пористой керамике происходит за счет уплотнения твердой составляющей материала. При 200 МПа насыщения прочностных свойств не наблюдается, т.е. остается возможность для дальнейшего уплотнения пресс-заготовок. Следовательно, при большем давлении прессования предположительно можно ожидать получения более прочной пористой керамики.

Поскольку прочностные свойства керамики зависят не только от общей пористости, но и от размера пор, было проведено измерение пористости с помощью ртутного порозиметра. На основе полученных данных построен график распределения пор по размерам для образцов пористого РСНК с $P_o = 52$ и 17% (рис. 7).

Средний размер пор в образцах совпадает, но высокопористый нитрид кремния имеет более широкое распределение – в диапазоне от 0.01 до 0.1 мкм. Следовательно, увеличение пористости

Таблица 2. Свойства пористого РСНК в зависимости от содержания порообразователя и давления прессования

Содержание порообразователя в заготовках, мас. %	Давление прессования, МПа	ρ , г/см ³	P_o , %	σ , МПа	ϵ ($f = 10^{10}$ Гц)	$tg\delta \times 10^4$
5	100	2.4	26	134	5.5	23
	150	2.4	24	155		
	200	2.5	22	166		
10	100	2.2	29	109	5.3	26
	150	2.3	29	131		
	200	2.4	28	158		
15	100	2.1	35	100	4.7	24
	150	2.2	33	111		
	200	2.2	30	124		
25	100	1.8	44	75	3.9	24
	150	1.9	41	82		
	200	1.9	40	81		
30	100	1.7	47	55	3.6	29
	150	1.8	45	66		
	200	1.8	44	77		
40	100	1.5	53	39	3.2	35
	150	1.5	52	42		
	200	1.6	50	48		

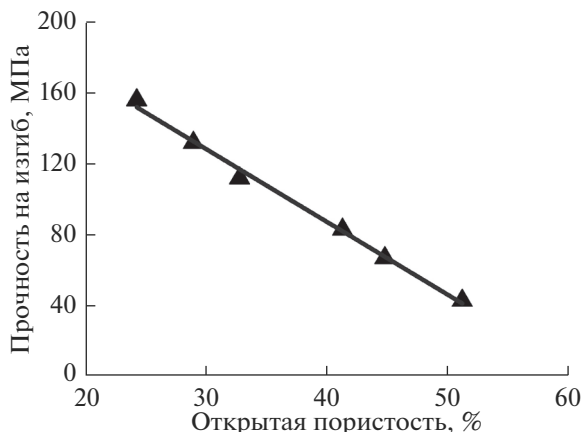


Рис. 5. Зависимость прочности на изгиб от открытой пористости.

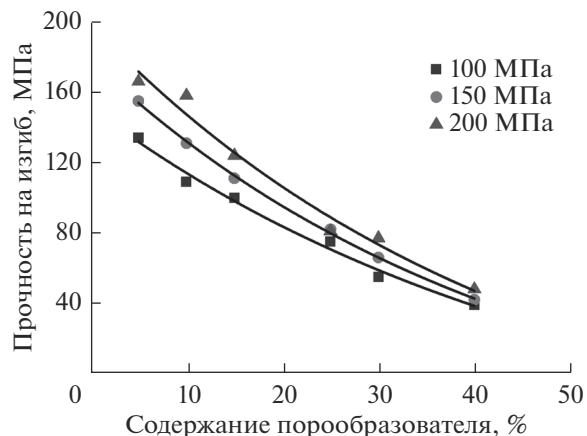


Рис. 6. Зависимости прочности на изгиб от содержания порообразователя при различных давлениях прессования.

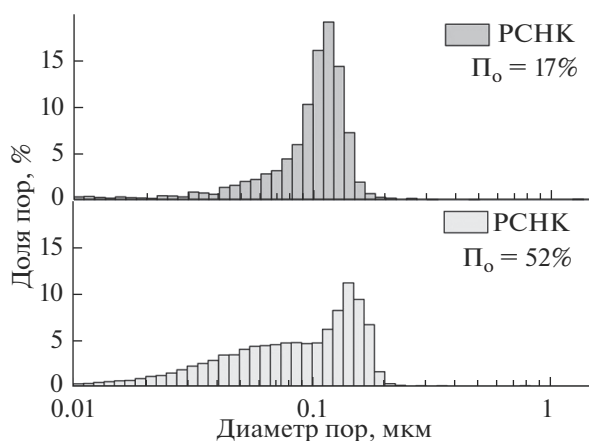


Рис. 7. Распределение пор по размерам в образцах керамики (по данным ртутной порозиметрии).



Рис. 8. Микрофотография (СЭМ) высокопористой керамики на основе РСНК ($P_o = 52\%$).

происходит преимущественно за счет увеличения количества мелких пор, что положительно сказывается на прочности керамики ввиду отсутствия крупных пор, которые, как, например, в работе [25], заметно снижают прочность материала.

Согласно изображению СЭМ скола керамического образца (рис. 8), материал представляет собой типичную сеть кристаллов РСНК преимущественно α -модификации, что хорошо согласуется с данными РФА (табл. 1).

Следует отметить, что в полученных образцах керамики отсутствуют крупные поры, наличие которых возможно ввиду использования порообразователя с размером частиц $d_{cp} \sim 9$ мкм. Подобное противоречие объясняется механизмом синтеза РСНК [26], в процессе которого растущие кристаллы нитрида кремния (вискеры) заполняют полости, образованные порообразователем. В результате непрерывная сеть вискеро-в создает

субмикронную пористость, фиксируемую методами ртутной порозиметрии и СЭМ.

Диэлектрическая проницаемость снижается с увеличением пористости. Так, для образцов керамики с открытой пористостью 52% получено значение $\epsilon = 3.2$, что почти в 2 раза меньше диэлектрической проницаемости РСНК. Схожие результаты приведены в работах [12, 24], т.е. полученные в настоящей работе величины ϵ соответствуют ожидаемым значениям.

Для оценки теплофизических свойств полученной керамики были проведены измерения удельной теплоемкости C_p , температуропроводности a , рассчитана теплопроводность λ . Значения ТКЛР при 200 и 900°C, а также значения λ при 20 и 1100°C для образцов высокопористой керамики с пористостью 42, 45 и 52% в сравнении с керамикой на основе РСНК [4] представлены в табл. 3.

Таблица 3. Основные свойства высокопористого РСНК в зависимости от содержания порообразователя

Материал	Содержание порообразователя в заготовках, мас. %	P _о , %	$\alpha_{20-t} \times 10^7, \text{K}^{-1}$		$\lambda, \text{Вт}/(\text{м К})$	
			200°C	900°C	20°C	1100°C
РСНК [4]	0	17	21 ± 3	32 ± 3	20	10
РСНК	25	42	19 ± 3	30 ± 3	2.71	2.15
	30	45	19 ± 3	30 ± 3	2.55	1.96
	40	52	18 ± 3	29 ± 3	1.27	0.96

Теплопроводность пористого нитрида кремния значительно снизилась по сравнению с теплопроводностью РСНК [4]. Для образцов керамики с пористостью 52% при комнатной температуре получено значение $\lambda = 1.27 \text{ Вт}/(\text{м К})$ и при 1100°C 0.97 Вт/(м К). Помимо увеличения пористости, снижению теплопроводности способствовали высокое содержание α -фазы (теплопроводность монокристаллов $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ в 2–2.5 раза ниже теплопроводности монокристаллов $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ [9]), а также включения (около 11%) $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ ($\lambda < 5 \text{ Вт}/(\text{м К})$) [5]. Кроме того, используемый в настоящей работе порообразователь, по данным элементного анализа, содержит 8.6% аморфного SiO_2 ($\lambda \sim 0.7\text{--}0.8 \text{ Вт}/(\text{м К})$) [4]), который попадает в структуру получаемой керамики и, как следствие, дает дополнительный вклад в снижение теплопроводности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен способ получения пористой керамики на основе РСНК. Процесс получения объединил метод введения порообразователя, одноосное прессование и реакционное спекание.

Установлено, что азотирование пористых прессзаготовок приводит к получению нитрида кремния с высокой долей α -фазы, что может говорить о преимущественном завершении реакции азотирования до начала плавления кремния ввиду хорошего доступа азота ко всем частицам кремния. В перспективе это позволит снизить максимальную температуру и сократить продолжительность процесса.

С ростом давления прессования увеличивается прочность получаемой пористой керамики за счет уплотнения твердой составляющей. Для образцов, полученных прессованием заготовок при 200 МПа, получена прочность на изгиб 48 МПа при пористости 50%.

Метод позволил существенно снизить теплопроводность и диэлектрическую проницаемость РСНК до значений $\lambda = 0.96 \text{ Вт}/(\text{м К})$ при 1100°C и $\epsilon = 3.2$, $\text{tg}\delta = 35 \times 10^{-4}$ на частоте 10 ГГц, сохранив прочность на уровне ≥ 40 МПа. Это открывает

перспективы для использования полученного материала в составе теплонагруженных элементов конструкций аэрокосмического назначения.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андриевский Р.А., Спивак И.И. Нитрид кремния и материалы на его основе. М.: Металлургия, 1984. С. 136.
2. Ziegler G., Heinrich J., Wotting G. Relationships between Processing, Microstructure and Properties of Dense and Reaction-Bonded Silicon Nitride // J. Mater. Sci. 1987. V. 22. P. 3041–3086.
3. Nair R.U., Vandana S., Sandhya S., Jha R.M. Temperature-Dependent Electromagnetic Performance Predictions of a Hypersonic Streamlined Radome // Prog. Electromagn. Res. 2015. V. 154. P. 65–78.
4. Ромашин А.Г., Гайдачук В.Е., Карпов Я.С., Русин М.Ю. Радиопрозрачные обтекатели летательных аппаратов. Проектирование, конструкционные материалы, технология производства, испытания. Уч. пособие. Харьков: Нац. аэрокосм. ун-т “Харьк. авиац. ин-т”, 2003. С. 239.
5. Zhou Y., Hyuga H., Kusano D., Yoshizawa Y., Ohji T., Hirao K. Development of High-Thermal-Conductivity Silicon Nitride Ceramics // J. Asian Ceram. Soc. 2015. V. 3. P. 221–229. <https://doi.org/10.1016/j.jascer.2015.03.003>
6. Kitayama M., Hirao K., Toriyama M., Kanzaki S. Thermal Conductivity of $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$: Effect of Various Microstructural Factors // J. Am. Ceram. Soc. 1999. V. 82. № 11. P. 3105–3112.
7. Кайдаш О.Н., Фесенко И.П., Крыль Я.А. Теплопроводность, физико-механические свойства и их взаимосвязь со структурой свободноспеченных композиций, полученных из нанодисперсной системы $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ // Сверхтвердые материалы. 2014. № 2. С. 41–52.
8. Watari K., Hirao K., Toriyama M. Effect of Grain Size on the Thermal Conductivity of Si_3N_4 // J. Am. Ceram. Soc. 1999. V. 82. № 3. P. 777–779.
9. Hirasaki N., Ogata S., Kocer C. et al. Molecular Dynamics Calculation of the Ideal Thermal Conductivity of Single-Crystal α - and $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ // Phys. Rev. B. 2002. V. 65. № 134110. P. 11. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.134110>

10. *Antsiferov V.N., Gilev V.G.* Properties of Porous Silicon-Nitride Materials // *Ogneupory*. 1988. № 7. P. 20–23.
11. *Kornienko P.A., Naumenko V.Ya., Chekhovich V.A. et al.* Strength and Thermophysical Properties of Porous Silicon Nitride Materials // *Soviet Powder Metall. Met. Ceram.* 1984. V. 23. Issue 11. P. 875–877.
12. *Li J.-Q., Fa L., Zhu D.-M., Zhou W.-C.* Preparation and Dielectric Properties of Porous Silicon Nitride Ceramics // *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 2006. V. 16. P. 487–489.
13. *Jiang G.-P., Yang J.-F., Gao J.-Q.* Porous Silicon Nitride Ceramics Prepared by Extrusion Using Starch as Binder // *J. Am. Ceram. Soc.* 2008. V. 91. № 11. P. 3510–3516.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02701.x>
14. *Fukasawa T., Deng Z.-Y., Ando M.* Synthesis of Porous Silicon Nitride with Unidirectionally Aligned Channels Using Freeze-Drying Process // *J. Am. Ceram. Soc.* 2002. V. 85. № 9. P. 2151–2155.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2002.tb00426.x>
15. *Gonzenbach U.T., Studart A.R., Tervoort E., Gauckler L.J.* Macroporous Ceramics from Particle-Stabilized Wet Foams // *J. Am. Ceram. Soc.* 2007. V. 90. № 1. P. 16–22.
<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2006.01328.x>
16. *Li X., Wub P., Zhu D.* Effect of Foaming Pressure on the Properties of Porous Si₃N₄ Ceramic Fabricated by a Technique Combining Foaming and Pressureless Sintering // *Scr. Mater.* 2013. V. 68. № 11. P. 877–880.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2013.02.033>
17. *Yu J., Yang J., Li H., Xi X., Huang Y.* Study on Particle-Stabilized Si₃N₄ Ceramic Foams // *Mater. Lett.* 2011. V. 65. № 12. P. 1801–1804.
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2011.03.082>
18. *Kandi K.K., Thallapalli N. et al.* Development of Silicon Nitride-Based Ceramic Radomes // *Rev. Int. J. Appl. Ceram. Technol.* 2015. V. 12. № 5. P. 909–920.
<https://doi.org/10.1111/ijac.12305>
19. *Li B., Jiang P., Yan M.-W., Li Y., Hou X.-M., Chen J.-H.* Characterization and Properties of Rapid Fabrication of Network Porous Si₃N₄ Ceramics // *J. Alloys Comp.* 2017. V. 709. P. 717–723.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.03.223>
20. *Walton J.D.* Proceedings of the Second International Conference on Electromagnetic Windows. Paris, 1971. V. II. P. 8–10.
21. *Sillapasa K., Danchaivijit S., Sujirote K.* Effects of Silicon Powder Size on the Processing of Reaction-Bonded Silicon Nitride // *J. Met., Mater. Miner.* 2005. V. 15. № 2. P. 97–102.
22. *Kawai C., Yamakawa A.* Effect of Porosity and Microstructure on the Strength of Si₃N₄: Designed Microstructure for High Strength, High Thermal Shock Resistance, and Facile Machining // *J. Am. Ceram. Soc.* 1997. V. 80. № 10. P. 2705–2708.
23. *Danforth S.C., Jennings H.M., Richman M.H.* The Influence of Microstructure on the Strength of Reaction Bonded Silicon Nitride (RBSN) // *Acta Metall.* 1979. V. 27. № 1. P. 123–130.
24. *Zhou J., Fan J.-P., Sun G.-L., Zhang J.-Y. et al.* Preparation and Properties of Porous Silicon Nitride Ceramics with Uniform Spherical Pores by Improved Pore-Forming Agent Method // *J. Alloys Comp.* 2015. V. 632. P. 655–660.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.01.305>
25. *Park D.-S., Lee M.-W., Kim H.-D., Park Y.-J., Jung Y.-G.* Fabrication and Properties of Porous RBSN // *Key Eng. Mater.* 2005. V. 287. P. 277–281.
[doi 10.4028/www.scientific.net/KEM.287.277](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.287.277)
26. *Moulson A.J.* Review Reaction-Bonded Silicon Nitride: its Formation and Properties // *J. Mater. Sci.* 1979. V. 14. № 5. P. 1017–1051.
<https://doi.org/10.1007/BF00561287>