



составляет 1750-2000°C. Очевидно, что поиск добавок, обеспечивающих снижение температуры и применение новых методов синтеза керамики, является задачей. В связи с этим, актуальность и новизна темы диссертационной работы, направленной на выявление закономерностей взаимодействия  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с с добавками в системах  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$  и исследование механических свойств керамических материалов на основе СВС нитрида кремния, полученных методами горячего прессования (ГП) и обжига в СВС-реакторе, не вызывает сомнения, т.к. она обоснована потребностями народного хозяйства и современной промышленности.

### **Структура и содержание работы.**

Диссертационная работа изложена в 4 главах на 139 страницах, состоит из введения, обзора литературы, методической части, трех глав экспериментальной части, основных выводов, списка литературы, включающего 208 источников; содержит 14 таблиц и 66 рисунков.

**Во введении** приводится краткое описание диссертации, обосновывается актуальность работы, формулируется цель и основные решаемые задачи, отмечается их новизна, теоретическая и практическая значимость.

**В обзоре литературы** приводятся сведения о структуре, методам синтеза и физико-химическим свойствам исходных порошков нитрида кремния, методам получения керамики на основе нитрида кремния. Рассмотрены основные спекающие добавки и их влияние на особенности формирования микроструктуры, фазовый состав ( $\alpha$  -  $\beta$  фазовый переход во время обжига керамики) и физико-химические характеристики керамики из нитрида кремния, описаны области применения материалов на основе нитрида кремния. Обосновано применение СВС  $\alpha$ -нитрида кремния в качестве исходного сырья и спекающей добавки эвтектического состава в системе  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  для получения керамики на основе нитрида кремния.

**Во второй главе** описываются характеристики исходных материалов, синтез спекающей добавки, методы исследования и испытания образцов. Для

характеризации полученных материалов использованы как стандартные методики, так и методы исследования с применением современного оборудования: оптический микроскоп «Полам-211», сканирующий электронный микроскоп Supra 50 VP (LEO, Германия), лазерный гранулометр «Analysette 22 NanoTec, синхронный термоанализатор «STA 409 Luxx», сопряженный с квадрупольным масс-спектрометром «QMS 403 C Aëolos» (Netzsch, Германия). Рентгенофазовый анализ изучаемых материалов выполнен на дифрактометре «Shimadzu XRD-6000». Измерение линейной термической усадки образцов проводили на dilatометре «DIL 402 C» (Netzsch, Германия). Для получения плотной керамики использовали: печь горячего прессования Thermal Technology Inc., модель HP20-3560-20; СВС-реактор низкого давления СВС-30.

**В третьей главе** представлены результаты обжига керамики методом горячего прессования. Предложена спекающая добавка алюминатов кальция с температурой плавления 1597°C, обеспечивающая уплотнение образцов по жидкофазному механизму в интервале температур 1600-1700°C. Установлено, что оптимальным является обжиг нитридокремниевой керамики при 1650°C с выдержкой при конечной температуре в течении часа. Показано, что содержание спекающей добавки (5, 7, 10 и 15 мас.%) влияет на свойства и стойкость к окислению керамики  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , а наилучшие свойства имеют образцы с 10 мас.% добавки: прочность при изгибе при комнатной температуре до 850 МПа, микротвердость по Виккерсу 19,5 ГПа, плотность 3,14 г/см<sup>3</sup> и стойкость к окислению до 1300°C. Фазовый состав образцов представлен двумя основными составляющими:  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  и  $\beta\text{-Ca-сиалоном}$  (с небольшим количеством  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ , что говорит о незавершившемся процессе  $\alpha\text{-}\beta$  перехода). Снижение свойств у образцов керамики с 5 и 7 мас.% добавки состава  $\text{E}_2$  связано с недостаточным их уплотнением при 1650°C (плотность составляет 2,81 г/см<sup>3</sup> и 3,10 г/см<sup>3</sup> соответственно), а образцов с 15 мас.% обусловлено влиянием межзеренных областей, основным компонентом которых является фаза  $\beta\text{-Ca-сиалона}$  (механические свойства  $\beta\text{-Ca-сиалона}$  немного ниже, чем у

нитрида кремния и рост его содержания выше 10 мас.% приводит к снижению механической прочности керамики). Установлено, что с увеличением температуры спекания с 1650°C до 1750°C одновременно с уплотнением уменьшается содержание  $\alpha$ -фазы в образцах вследствие  $\alpha \rightarrow \beta$  превращения  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Методом горячего прессования при 1750°C в течении 1,5 часов получена двухфазная ( $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  и  $\beta\text{-Ca-сиалон}$ ) керамика на основе нитрида кремния с 7 мас.% добавки состава  $\text{E}_2$  со следующими свойствами: прочность при изгибе при комнатной температуре до 820 МПа, прочность при изгибе при 1400°C до 400 МПа, микротвердость по Виккерсу 17,2 ГПа, плотность 3,15 г/см<sup>3</sup> и стойкостью к окислению до 1400 °С.

Влияние соотношения азота и кислорода в спекающей композиции изучено на примере нитрида кремния с 10 мас.% добавки алюминатов кальция с добавлением 3, 5, 7 мас.% разных по морфологии порошков нитрида алюминия. Предполагалось, что добавление нитрида алюминия и обогащение композиции азотом будет способствовать формированию  $\alpha$ -сиалона, более стойкого к окислению при высоких температурах, чем  $\beta\text{-Ca-SiAlON}$ . Показано, что увеличение содержания  $\text{AlN}$  в исходной композиции способствует более полному превращению добавки в  $\alpha\text{-Ca-SiAlON}$ , а также влияет на соотношение  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  и  $\beta\text{-Ca-SiAlON}$  в керамике (присутствие  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  не отмечается). Установлено, что наилучшие показатели имеет керамика, полученная при введении в исходную композицию 3 мас.% крупнозернистого порошка нитрида алюминия (прочность на изгиб 620 МПа и стойкость к окислению до 1300°C).

**В четвертой главе** представлены результаты обжига керамики  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с 7, 10 и 15 мас.% спекающей добавки алюминатов кальция в СВС-реакторе. Приведены данные по оптимизации состава горючей смеси (отношение компонентов засыпки  $\text{Si}:\beta\text{-Si}_3\text{N}_4 = 45:55$ ) с температурой горения 1900°C, фазовому составу полученных керамических образцов ( $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  и  $\beta\text{-Ca-сиалон}$ ). Показано, что добавление кремния в шихту нитрида кремния с 15 мас.% спекающей добавки, увеличивает плотность получаемой керамики с 2,62 г/см<sup>3</sup>

до  $3,05 \text{ г/см}^3$  и прочность при изгибе с 366 МПа до 542 МПа и данный способ может служить в качестве способа получения керамики на основе нитрида кремния при дальнейшей его доработке.

В заключении диссертации приводятся основные выводы.

**Новизна исследования и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.**

В рамках диссертационной работы получены следующие результаты:

1. В работе поставлена и решена задача по исследованию взаимодействия между  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  и спекающей добавкой эвтектического состава в системе  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  ( $E_2$ ,  $T_{\text{пл.}}=1600^\circ\text{C}$ ) в интервале температур  $1500\text{-}1750^\circ\text{C}$ . Показано, что процесс спекания при температурах выше  $1600^\circ\text{C}$  происходит по жидкофазному механизму, а увеличение содержания спекающей добавки  $E_2$  от 5 мас.% до 15 мас.% способствует интенсификации  $\alpha \rightarrow \beta$  превращения нитрида кремния и сопровождается взаимодействием  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  с добавкой с образованием  $\beta\text{-Ca-сиалона}$ . Установлено, что добавление порошка нитрида алюминия в исходную шихту  $\text{Si}_3\text{N}_4$  со спекающей добавкой состава  $E_2$  приводит к образованию межзёренных фаз на основе альфа- и бета- $\text{Ca-сиалона}$ . Увеличение содержания  $\text{AlN}$  в исходной шихте способствует более полному превращению оксинитридной добавки в  $\alpha\text{-Ca-SiAlON}$ , а также влияет на соотношение  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  и  $\alpha\text{-Ca-SiAlON}$  в керамике, при этом  $\alpha \rightarrow \beta$  переход  $\text{Si}_3\text{N}_4$  не наблюдается .

2. Разработана методика получения методом горячего прессования керамики на основе нитрида кремния со спекающей добавкой алюминатов кальция эвтектического состава со следующими свойствами:

- « $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  + 10 мас.% алюминатов кальция» - прочность при изгибе при комнатной температуре до 850 МПа, микротвердость по Виккерсу 19,5 ГПа, плотность  $3,14 \text{ г/см}^3$  и стойкость к окислению до  $1300^\circ\text{C}$ ;
- 7 мас. % добавки состава  $E_2$  - прочность при изгибе при комнатной температуре до 820 МПа, прочность при изгибе при  $1400^\circ\text{C}$  до 400 МПа,

микротвердость по Виккерсу 17,2 ГПа, плотность 3,15 г/см<sup>3</sup> и стойкостью к окислению до 1400°C.

3. Изучены условия спекания методом горячего прессования в среде азота и зависимости свойств керамики на основе Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с 10 мас. % спекающей добавки алюминатов кальция от содержания (3, 5, 7 мас.% AlN) и дисперсности нитрида алюминия. Установлено, что керамика, полученная при температуре обжига 1650°C из шихты, содержащей крупнозернистый порошок нитрида алюминия характеризуются прочностью при изгибе 620 МПа, стойкостью к окислению до 1300°C.

4. Предложен способ получения керамики на основе нитрида кремния со спекающей добавкой алюминатов кальция в СВС-реакторе низкого давления СВС-30, в котором совмещены процессы жидкофазного и реакционного спекания. Установлено, что добавление Si в исходную шихту, способствует уменьшению закрытой пористости и увеличению размеров зерна за счет образования вторичного нитрида кремния, что приводит к увеличению плотности и прочности при изгибе полученных керамических образцов. Получена керамика с прочностью при изгибе до 540 МПа и плотностью 3,09 г/см<sup>3</sup>.

**Достоверность** результатов подтверждается отсутствием противоречий данных, полученных в работе с использованием современного исследовательского оборудования и разных методов испытаний, с признанными теоретическими взглядами и имеющимися экспериментальными величинами, излагаемыми в отечественной и зарубежной литературе. Полученные автором результаты прошли апробацию на международных и всероссийских научных конференциях.

**Значимость для науки и производства, полученных автором диссертации результатов.**

Автором разработаны основы технологии получения керамики на основе нитрида кремния, заключающиеся в применении новой спекающей добавки и использования метода обжига керамики в СВС-реакторе. Предложена новая

спекающая добавка алюминатов кальция эвтектического состава с температурой плавления  $1597^{\circ}\text{C}$ , обеспечивающая жидкофазный механизм спекания и позволяющая снизить температуру спекания материала до  $1650^{\circ}\text{C}$ . Взаимодействие добавки с нитридом кремния в процессе спекания приводит к образованию Са-сиалона, заполняющего межзёрненное пространство, что обеспечивает высокие механические свойства керамики на основе нитрида кремния и устойчивость к окислению при температурах до  $1400^{\circ}\text{C}$  (Са-сиалон - один из наиболее стойких к окислению в ряду сиалонов).

Предложен оригинальный способ получения керамики на основе нитрида кремния, полученного методом СВС, со спекающей добавкой алюминатов кальция во время сверхскоростного обжига (процесс поднятия температуры с выдержкой длится 10-15 мин) в СВС-реакторе при температуре обжига  $1950^{\circ}\text{C}$ . В данном способе совмещены процессы жидкофазного и реакционного спекания керамики, что исключает дополнительные энергозатраты во время обжига.

#### **Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.**

Разработанные в работе керамические материалы на основе нитрида кремния можно рекомендовать для применения в качестве подшипников скольжения, тиглей, при создании деталей, футеровочного материала. Результаты, полученные в диссертационной работе Лысенкова А.С. следует довести до сведения научно-исследовательских организаций, в которых проводятся исследования по совершенствованию существующих и созданию новых технологических решений при производстве конструкционной керамики на основе бескислородных соединений (в частности, нитрида кремния): ИОНХ РАН (г. Москва), НИТУ "МИСиС" (г. Москва), ИСМАН РАН (г. Черноголовка), ОАО "ЦНИИМ" (г. Санкт-Петербург), РХТУ им. Д.И. Менделеева (г. Москва), ОАО "ОНПП Технология" (г. Обнинск), ФГУП "ВИАМ" (г. Москва), ТНЦ СО РАН (г. Томск), СФУ (г. Красноярск), Институт химии Коми НЦ УрО РАН, (г. Сыктывкар).

По теме диссертации **опубликовано** девять печатных работ, включая 1 патент РФ и восемь статей, входящих в перечень ведущих рецензируемых научных журналов, рекомендованных ВАК РФ. Диссертационная работа соответствует специальности 05.17.11 – «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов».

**По диссертации имеется ряд замечаний:**

- 1) В обзоре литературы большое внимание уделено спекающим добавкам на основе  $Y_2O_3$ , в то время как другие добавки рассмотрены менее детально. В тексте диссертации отсутствует сравнение используемой автором спекающей добавки алюминатов кальция, с добавками, приводимыми в обзоре литературы.
- 2) Известно, что дисперсность исходных порошков существенно влияет на процессы спекания керамики, однако из текста диссертации не ясно, почему автор остановился на среднем размере зерна 2 мкм и не продолжил дальнейшее измельчение порошка нитрида кремния.
- 3) В работе получены концентрационные зависимости влияния содержания спекающей добавки алюминатов кальция (5, 7, 10 и 15 мас.%) на механические свойства, а также стойкость к окислению керамики, в то же время влияние содержания спекающей добавки на микроструктуру получаемой керамики отражено недостаточно.
- 4) В работе не приведены результаты обжига керамики классическим методом, без применения давления. Хотя, эти результаты были бы очень интересны для сравнения с результатами ГП и понимания характера поведения спекающей добавки в целом.
- 5) Исследование керамики на основе  $Si_3N_4$  с 10 мас.% спекающей добавки состава  $E_2$  с разным содержанием нитрида алюминия выполнено только при температуре обжига 1650°C, влияние обжига при других температурах спекания в тексте не рассмотрено.

## Заключение.

Диссертационная работа Лысенкова Антона Сергеевича «Конструкционная керамика на основе нитрида кремния с добавкой алюминатов кальция» является законченной научно-квалификационной работой, в которой изложены новые научно обоснованные технологические и технические решения, обеспечивающие решение важной научно-технической задачи – получение конструкционной керамики на основе нитрида кремния с добавкой алюминатов кальция, имеющей существенное значение для технологии бескислородной керамики. Автореферат и публикации достаточно полно отражают основные результаты и выводы, представленные в диссертации.

Диссертационная работа по объёму выполненных исследований, новизне и достоверности полученных результатов и выводов соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. N 842, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а её автор Лысенков А.С. заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов».

Отзыв подготовил

доцент кафедры ТСК  В.А. Дороганов

Отзыв рассмотрен и утвержден на расширенном заседании кафедры технологии стекла и керамики

БГТУ им. В.Г. Шухова

Зав. кафедрой технологии стекла и керамики

д-р. техн. наук, профессор  Е.И. Евтушенко