

## ОТЗЫВ

официального оппонента Левашова Евгения Александровича  
на диссертационную работу Лысенкова Антона Сергеевича по теме:  
«КОНСТРУКЦИОННАЯ КЕРАМИКА НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ С  
ДОБАВКОЙ АЛЮМИНАТОВ КАЛЬЦИЯ»,

представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – «Технология силикатов и тугоплавких неметаллических материалов» в диссертационный совет Д 002.060.04 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук.

Среди материалов на основе бескислородных соединений (карбидов, нитридов, боридов, силицидов и др.) нитрид кремния  $Si_3N_4$  является одним из перспективных материалов и широко применяется в промышленном производстве конструкционной и инструментальной керамики. Нитрид кремния обладает высоким потенциалом в тех областях, где наряду с прочностью и ударной вязкостью требуется высокая стойкость к износу, коррозии, устойчивость к воздействию агрессивных химических сред и высоких температур. Нитриду кремния посвящено огромное число публикаций, посвящённых научным и технологическим проблемам разработки материалов, в которых рассмотрены вопросы синтеза и характеристики исходных порошков  $Si_3N_4$ , процессы консолидации нитрида кремния (компактирование, спекание, горячее прессование) для получения керамики с заданной плотностью, физико-химические аспекты высокотемпературной прочности, получения плёнок, покрытий и слоёв методами осаждения из газовой фазы и т.д.  $Si_3N_4$  является основным компонентом люминесцентных оксинитридных и нитридных фаз - нового класса неорганических люминофоров, которые могут применяться в качестве материалов для твердотельных источников освещения (светодиодов белого света, двухцветных или мультихроматических светодиодах с высокой световой отдачей и высокой хроматической стабильностью). Ряд современных разработок керамики на основе  $Si_3N_4$ , применяемых в оптике, в литейном оборудовании, в механическом и химическом технологическом оборудовании, в высокотемпературной технике и в системах термообработки, а также в электротехнике и электронике приведены, в частности, в обзоре [K. Berroth. Komplexe Strukturen aus Hochleistungskeramik // FCT Ingenieurkeramik GmbH, D-96528, Rauenstein, Gewerbepark 11, cfi/Ber. DKG 82 (2005) No. 13.].



Одной из проблем получения высоких прочностных свойств керамики на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , помимо применения высоких (до  $2000^\circ\text{C}$ ) температур и высоких давлений (до 500 атм.) при спекании, является необходимость использования легирующих добавок (как правило, оксидов). На сегодняшний день известны лишь отдельные попытки по снижению параметров синтеза, и все они связаны с получением, так называемых, сиалонов – оксинитридов алюминия-кремния. В связи с этим диссертационная работа Лысенкова А.С., посвящённая выявлению закономерностей взаимодействия  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с алуминатами кальция, формированию микроструктуры и исследованию механических свойств керамических материалов на основе СВС нитрида кремния с разным содержанием спекающей добавки в системах  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ , полученных методами горячего прессования (ГП) и обжига в СВС-реакторе, является актуальной.

Диссертационная работа изложена на 139 страницах и состоит из введения, и четырёх глав (1 глава - обзор литературы, 2 глава - материалы и методы исследования, 3 глава - получение керамики методом горячего прессования, 4 глава - получение керамики методом обжига в СВС-реакторе), выводов и списка цитируемой литературы из 208 наименований. В работе содержится 66 рисунков и 14 таблиц.

Во введении автор обосновывает актуальность выполненной работы, которая связана с трудностью спекания нитрида кремния. Отмечены проблемы получения высокой плотности керамики, обусловленные использованием ультрадисперсных порошков нитрида кремния, синтезированных различными методами, а так же спеканием в условиях повышенного давления (в газостате или методом горячего прессования) и применением, в качестве активирующих, добавок соединений алюминия, кальция, лития, магния, иттрия и др. Сформулирована цель работы, состоящая в выявлении закономерностей взаимодействия  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с алуминатами кальция, формированию микроструктуры и исследовании механических свойств керамических материалов на основе СВС нитрида кремния с разным содержанием спекающей добавки в системах  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ , полученных методами горячего прессования (ГП) и обжига в СВС-реакторе.

Перечислены задачи и объекты исследования, к коим относятся: 1) выявление характера взаимодействия компонентов, закономерностей формирования микроструктуры и исследование механических свойств керамических материалов на основе нитрида кремния, полученного методом СВС, с разным содержанием спекающей добавки в системе  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ ; 2) изучение влияния состава и микроструктуры на механические свойства керамических материалов, полученных методом ГП и обжигом в СВС-реакторе; 3) изучение влияния дисперсности и концентрации нитрида алюминия на фазовый состав, микроструктуру, механические свойства керамических материалов основе СВС порошка



нитрида кремния, со спекающей добавкой алюминатов кальция. Изложены научная новизна и практическое значение работы, которые также приведены в автореферате.

Глава 1 диссертации – обзор литературы. В первой части обзора литературы, рассмотрены сведения о физико-химических свойствах порошков нитрида кремния и методы их получения. Вторая часть обзора литературы посвящена керамике на основе нитрида кремния, методам ее получения, влиянию полиморфного альфа-бета превращения  $\text{Si}_3\text{N}_4$  на процесс синтеза, применяемым спекающим добавкам и их влиянию на микроструктуру и свойства керамических материалов, применению керамических материалов на основе нитрида кремния в промышленности. Перечислены основные отрасли промышленности, в которых находят применение материалы на основе нитрида кремния – аэрокосмическая, металлургическая, химическая, электронная. Третья часть посвящена формулировке выводов по обзору литературы и постановке задачи работы. На основании литературных данных, показано, что  $\alpha$  -  $\beta$  фазовый переход нитрида кремния происходит в интервале 1400-1700 °С в зависимости от условий обжига керамики. Автор делает вывод, что помимо тугоплавких спекающих добавок, можно применить более легкоплавкие алюминаты кальция. Использование алюминатов кальция объясняется тем, что при их взаимодействии с нитридом кремния будут образовываться Са-сиалоны, которые в значительной степени не будут влиять на механические свойства керамики, но повысят стойкость к окислению. При этом температура обжига нитрид кремниевой керамики с применением алюминатов кальция как спекающей добавки, снизит температуру обжига керамики методом горячего прессования с 1750-1800°С до 1650-1700°С.

Представленные в обзоре литературы материалы показывают, что автор в достаточной мере владеет литературными данными по теме диссертации и способен выбрать обоснованные методы решения поставленных задач.

В главе 2 - «Материалы и методы исследования» содержится краткая характеристика материалов, использованных в работе, методы синтеза и характеристики полученных керамических образцов. Достаточно подробно описана процедура синтеза спекающей добавки алюминатов кальция выбранного фазового состава. Использование комплекса современных методов исследования и аппаратуры: рентгенофазового анализа (дифрактометр Shimadzu 6000), термогравиметрического и дифференциального сканирующего калориметрического анализа (термоанализатор Netzsch STA 409 Luxx - совмещённый с квадрупольным масс-спектрометром), сканирующей электронной микроскопии (Supra 50 VP), лазерного дифракционного анализа размера частиц (анализатор размера частиц Netzsch Analysette 22 NanoTec), дилатометрии (дилатометр



DIL 402 C, Netzsch), разрывной машины (Instron 5581), микротвердомера (Micro-hardness Tester 401/402 MVD), установки горячего прессования (пресс горячего прессования Thermal Technology Inc. модель HP20-3560-20), СВС-реактора – указывают на несомненную достоверность полученных результатов и их соответствие мировому уровню.

В главе 3 - «Получение керамики методом горячего прессования» представлены полученные экспериментальные данные. Анализируется выбор температуры и режима обжига нитрида кремния методом горячего прессования. Рассмотрено влияние температуры и времени выдержки на фазовый состав и свойства получаемой керамики. Проанализированы зависимости фазового состава, структуры и свойств керамических образцов от содержания спекающей добавки. Исследовано влияние содержания нитрида алюминия добавляемого в исходную шихту нитрида кремния с 10 мас.% спекающей добавки алюминатов кальция на фазовый состав и свойства керамических образцов. Обсуждены результаты экспериментов по стойкости керамики к окислению на воздухе до 1300°C в зависимости от содержания спекающей добавки алюминатов кальция и нитрида алюминия.

В главе 4 - «Получение керамики методом обжига в СВС-реакторе» анализируются полученные экспериментальные данные по обжигу керамических образцов в СВС-реакторе низкого давления. Рассмотрено влияние вида и содержания временной технологической связки, используемой для формования сырцов методом одноосного двустороннего прессования, на плотности получаемых заготовок. Экспериментально подобран состав горючей смеси для проведения обжига керамических образцов в СВС-реакторах низкого и высокого давления. Проведена серия обжигов и получены данные по фазовому составу, структуре и свойствах керамических образцов с 7, 10 и 15 мас.% спекающей добавки алюминатов кальция, а также образцов с 30 мас.% кремния в исходной шихте нитрида кремния.

Основные экспериментальные результаты работы, определяющие её научную новизну и практическую значимость, состоят в следующем:

1. Изучено взаимодействие между  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  и спекающей добавкой эвтектического состава в системе  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  ( $E_2$ ,  $T_{пл.}=1600^\circ\text{C}$ ) в интервале температур 1500-1750°C и показано, что процесс спекания выше 1600°C происходит по жидкофазному механизму и сопровождается взаимодействием  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  с добавкой с образованием  $\beta\text{-Ca-сиалона}$ . Увеличение концентрации спекающей добавки  $E_2$  от 5 мас.% до 15 мас.% способствует интенсификации  $\alpha \rightarrow \beta$  превращения нитрида кремния и образованию  $\beta\text{-Ca-сиалона}$ . 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-Са-сиалона. Увеличение содержания AlN в исходной шихте способствует более полному превращению оксинитридной добавки в  $\alpha$ -Ca-SiAlON, а также влияет на соотношение  $\alpha$ - $Si_3N_4$  и  $\alpha$ -Ca-SiAlON в керамике, при этом  $\alpha \rightarrow \beta$  переход  $Si_3N_4$  не наблюдается.

2. Определены условия получения методом горячего прессования керамики на основе нитрида кремния с 10 мас.% спекающей добавки алюминатов кальция эвтектического состава  $E_2$  с прочностью при изгибе при комнатной температуре до 850 МПа, микротвердостью по Виккерсу 19,5 ГПа, плотностью 3,14 г/см<sup>3</sup> и стойкостью к окислению до 1300°C, а также керамики на основе нитрида кремния с 7 мас.% добавки состава  $E_2$  с прочностью при изгибе при комнатной температуре до 820 МПа, прочностью при изгибе при 1400°C до 400 МПа, микротвердостью по Виккерсу 17,2 ГПа, плотностью 3,15 г/см<sup>3</sup> и стойкостью к окислению до 1400°C.

3. Методом горячего прессования в среде азота при температуре обжига 1650°C экспериментально изучены условия синтеза и зависимость свойств керамики на основе  $Si_3N_4$  с 10 мас.% спекающей добавки состава  $E_2$  от содержания AlN (3, 5, 7 мас.%) и показано, что керамика, полученная из исходной шихты с 3 мас.% крупнозернистого порошка нитрида алюминия (№1) имеет наилучшие показатели: прочность при изгибе 620 МПа и стойкость к окислению до 1300°C.

4. Определены условия получения керамики на основе нитрида кремния с 15 мас.% спекающей добавки состава  $E_2$  и 30 мас.% Si методом обжига в СВС- реакторе низкого давления СВС-30 со следующими свойствами: прочность при изгибе при комнатной температуре до 540 МПа и плотность 3,09 г/см<sup>3</sup>. 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.

Практическая значимость работы состоит в отработке технологических режимов получения керамики на основе нитрида кремния с активирующей спекание добавкой из алюминатов кальция. Предложенная добавка не просто способствует уплотнению нитрида кремния в результате жидкофазного спекания, но и образует межзеренную фазу в виде Са-сиалона. В результате получены высокие значения прочности на изгиб 850 МПа при твердости 19 ГПа. В работе апробирован оригинальный способ обжига керамических материалов в СВС- реакторе, который при дополнительной доработке может быть перспективен для получения изделий сложной формы на основе нитрида кремния.

Экспериментальные результаты, полученные в диссертации, были представлены на российских и международных конференциях, опубликованы в виде 8-ми статей в периодических изданиях, входящих в перечень ВАК, получен 1 патент РФ.

**По диссертационной работе имеются следующие замечания**

- 1) Практическая значимость не подтверждена испытаниями экспериментальных или опытных образцов изделий из керамики в реальных условиях эксплуатации. Акты испытаний не приведены.
- 2) Целый ряд нелинейных зависимостей (например, рис. 50, 52, 65, 66) построены по трем точкам, что статистически не корректно.
- 3) В диссертации и автореферате сказано, что разработана уникальная технология получения керамики на основе нитрида кремния. Однако нормативная техническая документация (лабораторный регламент и/или технологическая инструкция и/или технологический процесс) не приведена.
- 4) Из текста диссертации не ясна степень взаимодействия добавки с нитридом кремния, или же часть добавки остается в виде кристаллических алюминатов или стеклофазы.
- 5) Для исследования усадки при спекании автор использовал дилатометрический анализ. Однако в работе не представлены выводы по кинетике и механизму спекания, в частности можно было рассчитать эффективную энергию активации спекания и установить механизм жидкофазного взаимодействия - гетерогенная реакция на границе тв.\ж. или диффузия в жидкой фазе.
- 6) Известно, что наиболее высокие значения прочности и трещиностойкости керамики на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4$  наблюдаются при армировании образцов нитевидными кристаллами. Не ясно, почему в работе не использовали этот приём, хотя в списке публикаций автора есть работа по получению нитевидных кристаллов  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .
- 7) Не обоснован выбор 30% -й концентрации легирующей добавки кремния, и не приведены данные при меньшем содержании легирующей добавки. Вместе с тем в работе отмечается, что небольшое количество свободного кремния остается в спеченной керамике.
- 8) Встречаются терминологические неточности: «количество» добавки – речь идёт о процентном содержании спекающей добавки (5, 7, 10 и 15 мас.%) стр. 51, 94, 97, 107 («увеличение количества введения  $\text{AlN}$ ..»), 113, 122, рис. 37, 39,40, 50, 52 диссертации и рис.11, 13, 14, 19, 20 автореферата; на стр.97 - «количество закрытой пористости» - величина (значение).



9) Имеются ошибки и опечатки. Допущена ошибка в названии рисунка 48 на странице 104. Вместо методом ГП, написано методом ГПА. Допущена ошибка в названии рисунков 49 и 53 на страницах 105 и 106. Нет пробела между точкой и цифрами 49 и 53.

Однако, не смотря на сделанные замечания, диссертационная работа Лысенкова Антона Сергеевича по теме: «Конструкционная керамика на основе нитрида кремния с добавкой алюминатов кальция» является законченной научно-квалификационной работой, в которой приведены и обобщены новые научные результаты, обоснованы технические решения, обеспечивающие получение высокопрочной конструкционной керамики. Автореферат и публикации достаточно полно отражают основные результаты и выводы, представленные в диссертации.

Диссертация по объёму исследований, новизне, достоверности 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».

Заведующий кафедрой порошковой металлургии  
и функциональных покрытий НИТУ «МИСиС»,  
директор НУЦ СВС,  
д.т.н., профессор  
8(495) 638-45-00  
[levashov@shs.misis.ru](mailto:levashov@shs.misis.ru)



ПОДПИСЬ  
Проректор  
по общим вопросам  
НИТУ «МИСиС»

ЗАВЕРЯЮ  
И.М. ИСАЭВ