



### Отзыв

официального оппонента на диссертацию на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, выполненную ЛЫСЕНКОВЫМ АНТОНОМ СЕРГЕЕВИЧЕМ на тему: «Конструкционная керамика на основе нитрида кремния с добавкой алюминатов кальция».

Актуальность рецензируемой работы заключается в создании нового керамического композиционного материала на основе нитрида кремния, в качестве замены металлических изделий керамическими, для работы в экстремальных термомеханических условиях, например в горячей зоне газотурбинных и поршневых двигателей. Положительным эффектом работы, подчеркивающим ее актуальность является применение в качестве перспективного исходного сырья для получения керамики порошков отечественного нитрида кремния с содержанием  $\alpha$ -фазы 95 %, полученных в ИСМАН РАН методом СВС. Несмотря на сложность воспроизведения характеристик получаемых порошков, СВС метод имеет ряд достоинств: технологическая простота и невысокая себестоимость готовых порошков, возможность синтеза нитрида кремния с содержанием основной  $\alpha$ -фазы  $\geq 95$  %.

Одной из проблем при спекании материалов на основе нитрида кремния с оксидными спекающими добавками является наличие остаточных межзёренных оксидных фаз, ухудшающих свойства керамики. Использование добавки алюминатов кальция эвтектического состава с температурой плавления 1600°C обеспечит снижение температуры спекания керамики на 100-150°C с сохранением значений основных механических свойств

материала, благодаря образованию Са-сиалона, свойства которого сопоставимы со свойствами нитрида кремния.

Проведенное Лысенковым А.С. исследование, по отработке технологии получения материалов на основе нитрида кремния с оксидными спекающими добавками методом горячего прессования, полностью отвечает на актуальные вопросы получения материалов с высокой прочностью, твердостью и низкой плотностью, нашедших широкое применение в различных отраслях промышленности.

Целью исследования является выявление закономерностей взаимодействия  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с алюминатами кальция, формирование микроструктуры и исследование механических свойств керамических материалов, полученных методами горячего прессования (ГП) и обжига в СВС-реакторе из порошков нитрида кремния (полученных методом СВС), с разным содержанием спекающих добавок в системах  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ .

Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

- 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  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ ;
- Изучение влияния состава и микроструктуры на механические свойства керамических материалов, полученных методом ГП и обжигом в СВС-реакторе.
- Изучение влияния дисперсности и концентрации нитрида алюминия на фазовый состав, микроструктуру, механические свойства керамических материалов основе СВС порошка нитрида кремния, со спекающей добавкой аллюминатов кальция.

Научная новизна диссертационной работы Лысенкова А.С. заключается в следующем:

1. Изучены закономерности взаимодействия СВС порошка  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  с

алюминатами кальция в температурном интервале 1500-1900°C, показано, что спеченный выше 1600°C материал состоит из фаз  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\beta$ -Ca-сиалон. Определены условия превращения алюминатов кальция в  $\beta$ -Ca-сиалон. Установлены концентрационные зависимости свойств керамических образцов на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , полученных методом горячего прессования при температуре обжига 1650°C, от содержания спекающей добавки алюминатов кальция. Показано, что композиты  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  + 10 мас.% алюминатов кальция характеризуются прочностью при изгибе до 850 МПа, микротвердостью 19,5 ГПа, стойкостью к окислению до 1300°C.

2. Установлено, что спекание СВС порошков  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  с добавкой  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$  в температурном интервале 1600-1900°C протекает по жидкофазному механизму с формированием в качестве основных фаз  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\alpha$ -Ca-сиалона. Содержание AlN в исходной шихте влияет на формирование фаз  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  и  $\alpha$ -Ca-сиалона в керамике. При этом  $\alpha \rightarrow \beta$  переход  $\text{Si}_3\text{N}_4$  не наблюдается. Определены условия спекания методом горячего прессования в среде азота при температуре обжига 1650°C, получены керамические материалы на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4$  с 10 мас.% спекающей добавки алюминатов кальция, содержащие 3, 5, 7 мас. % AlN. Такие материалы характеризуются прочностью при изгибе 620 МПа, стойкостью к окислению до 1300°C.

3. Разработан оригинальный способ получения керамики на основе нитрида кремния 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°C. В данном способе совмещены процессы жидкофазного и реакционного спекания керамики. Установлена концентрационная зависимость плотности и прочности при изгибе получаемых керамических образцов от содержания порошка кремния в исходной шихте. Плотность обожженных в СВС-реакторе образцов при увеличении содержания кремния до 30 мас.% возрастает с 2,6 г/см<sup>3</sup> до 3,02 г/см<sup>3</sup>, а механическая прочность при изгибе с 290 МПа до 540 МПа.

Поставленные перед диссертантом задачи в полной мере решены в рамках данной работы, научная новизна неоспорима. Работа Лысенкова А.С. имеет четкую последовательность и является законченным диссертационным исследованием.

К защите представлена диссертационная работа, изложенная на 139 страницах, состоящая из введения, четырех глав, выводов, библиографического списка, включающего 208 наименований цитированных источников.

**Первая глава** (Аналитический обзор) представляет собой обзор литературы по теме диссертационной работы, включающий данные по структуре и физико-химическим свойствам исходных порошков нитрида кремния, методы его синтеза. Описаны фазовые переходы нитрида кремния. Проанализированы литературные данные по методам получения керамики на основе нитрида кремния. Проведен анализ влияния используемых спекающих добавок на свойства получаемой керамики на основе нитрида кремния. Аналитический обзор использован для формулировки целей и задач, которые решены в диссертации.

**Во второй главе** приведены использованные в диссертационной работе методы исследования. Широкий набор методов физико-механического, материаловедческого и технологического исследования, позволил получить достоверные и обоснованные экспериментальные результаты.

Дана характеристика исходных порошков нитрида кремния и нитрида алюминия, полученных в ИСМАН РАН методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).

В работе использовали технический кремний марки КР00 (ГОСТ2169-69).

Спекающую добавку алюминатов кальция выбирали на основании данных по фазовым равновесиям в системе  $Al_2O_3$ -CaO (состав  $E_2 = 33,5$  мас.% CaO + 66,5 мас.%  $Al_2O_3$ ). В данной главе описано получение спекающей добавки из  $Al(OH)_3$  и  $CaCO_3$ . Полученный при синтезе материал содержит две фазы  $CaAl_2O_4$  и  $CaAl_4O_7$ , что соответствует выбранному

составу спекающей добавки. Температура плавления выбранной спекающей добавки  $T_{пл.} = 1597^{\circ}\text{C}$ .

**В третьей главе** описано получение керамики методом горячего прессования. Отработка режимов спекания материала на основе  $\text{Si}_3\text{N}_4$  проводилась с 10 мас.% добавки состава  $\text{E}_2$  при следующих технологических параметрах горячего прессования: температура спекания  $1700^{\circ}\text{C}$ , давление прессования 30 МПа. Выявлено, что всплеск интенсивности усадки наблюдается при температурах  $1450^{\circ}\text{C}$ ,  $1550^{\circ}\text{C}$  и  $1650^{\circ}\text{C}$ . Полученные dilatометрические данные кривых усадки подтверждают экспериментальные данные. Спекание материалов на установке горячего прессования показало, что при температуре  $1600^{\circ}\text{C}$  переход нитрида кремния из  $\alpha$ - в  $\beta$ -фазу происходит не полностью, что влияет на свойства получаемой керамики. Наивысшие свойства наблюдаются у керамических образцов спеченных при температуре  $1650^{\circ}\text{C}$  и времени выдержки 1 и 1,5 часа.

На основании полученных данных составлен режим спекания керамики на основе нитрида кремния методом горячего прессования с двумя промежуточными выдержками по 30 мин. при  $1450^{\circ}\text{C}$  и  $1550^{\circ}\text{C}$  и конечной выдержкой при  $1650^{\circ}\text{C}$  в течении 90 мин.

У материалов, спеченных при этих условиях, определены физико-механические свойства: плотность  $3,15 \text{ г/см}^3$ , прочность при изгибе 850 МПа, микротвердость по Виккерсу 17,5 ГПа.

При отработанных в работе технологических режимах спекания получены материалы на основе нитрида кремния с 5, 7, 10 и 15 мас.% добавки состава  $\text{E}_2$ .

Доказано, что добавка алюминатов кальция способствует  $\alpha \rightarrow \beta$  переходу нитрида кремния. Можно предположить, что процесс  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4 \rightarrow \beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  превращения осуществляется посредством механизма жидкофазного спекания. При температуре  $1650^{\circ}\text{C}$  происходит существенное увеличение плотности композита, связанное с переходом от твердофазного к жидкофазному спеканию за счет плавления эвтектики состава  $\text{E}_2$  в системе

CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Дальнейшее повышение температуры спекания приводит к увеличению плотности за счет  $\alpha \rightarrow \beta$  превращения нитрида кремния.

Область между зернами Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, согласно РФА, представляет собой  $\beta$ -Ca-сиалон вследствие взаимодействия добавки алюминатов кальция с нитридом кремния. Основная фаза состоит из хаотически распределенных вытянутых кристаллов Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, с размером по длинной оси до 2 мкм (для 5 мас.% добавки) - 6 мкм (для 15 мас.% добавки), которые образуют плотный каркас. Более равномерное распределение межзеренной фазы наблюдается в образцах, содержащих 10 мас.% добавки E<sub>2</sub> (размеры скоплений вторичной фазы в этом образце не более 1,5 мкм, для других образцов около 2 мкм). Зерна  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> имеют игольчатую или равноосную (изометричную) форму.

У керамики с содержанием добавки 10 мас.% отмечается более плотное срастание зерен нитрида кремния и меньшее содержание межзеренной фазы, что и определяет большее значение механической прочности (850 МПа) и микротвердости по Виккерсу (19,5 ГПа), по сравнению с керамикой с содержанием добавки состава E<sub>2</sub> 15 мас.% (810 МПа и 19,2 ГПа). На свойства керамики с 15 мас.% добавки состава E<sub>2</sub> большее влияние оказывает межзеренная фаза- $\beta$ -Ca-сиалона, т.к. механические свойства сиалона немного ниже, чем у нитрида кремния, и рост его содержания выше 10 мас.% приводит к некоторому снижению механической прочности.

В работе проводились исследования по определению устойчивости керамических образцов, содержащих 5-15 мас.% спекающей добавки в системе CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, к окислению на воздухе. Установлено, что керамика устойчива на воздухе до температуры 1300°C.

Для керамики с 7 мас. % добавки, спеченной на установке горячего прессования при температуре 1750°C, отмечены наилучшие свойства: прочность при изгибе 810 МПа (измеренная при температуре 20°C); 400 МПа (измеренная при температуре 1400°C). Основной фазой таких материалов является  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, что обеспечивает их большую плотность и механические

свойства. Основной межзёренной фазой является  $\beta$ -Са-сиалон, но его количество незначительно.

**Четвертая глава** посвящена получению керамики методом обжига в СВС-реакторе. В качестве исходной шихты использовали смесь порошка нитрида кремния со спекающей добавкой состава  $E_2$ , вводимой в количестве 7, 10 и 15 мас.%. Так же в исходную шихту добавляли до 30 мас.% элементарного кремния.

Обжиг сырцов выполняли в промышленном реакторе СВС-30 с рабочим объемом 30 литров в атмосфере азота. Давление азота в реакторе составляло 50 атм. Спекание образцов проводили в засыпке из нитрида кремния и кремния. Соотношение компонентов засыпки  $Si:\beta-Si_3N_4=45:55$ .

В полученном материале основная фаза представлена только  $\beta$ -фазой нитрида кремния, что говорит о полном превращении  $\alpha \rightarrow \beta$ -фазы в процессе спекания в этих условиях, область между зёрнами  $Si_3N_4$  представляет собой  $\beta$ -Са-сиалон. Открытая пористость у материалов на основе  $Si_3N_4$  с 7 мас.% спекающей добавки без введения кремния 26,5 %. С целью снижения пористости в исходную шихту добавляли до 30 мас.% Si. Это уменьшает величину закрытой пористости образцов, способствует росту зёрен нитрида кремния с 2 до 4 мкм, повышению плотности до 3,09 г/см<sup>3</sup>, снижению открытой пористости и увеличению прочности при изгибе до 540 МПа. В процессе СВС обжига весь кремний не успевает перейти в нитрид.

Достоверность полученных автором результатов работы обеспечена комплексным использованием современных методов исследования, в том числе – определения фазового состава, дисперсности, физико-механических и технических свойств, анализа микроструктуры использованных материалов, грамотной обработкой результатов эксперимента, их корректным обсуждением, а также подтверждена успешным решением прикладных задач исследования.

Практическая значимость работы заключается в:

- разработке технологии получения керамических материалов на основе нитрида кремния со спекающей добавкой алюминатов кальция методом

горячего прессования, применение которой позволяет снизить температуру спекания керамики на основе нитрида кремния до 1650°C. При этом керамические материалы, представленные в работе, по показателям свойств не уступают мировым аналогам материалов, полученных методом горячего прессования.

- Разработке технологии получения керамики на основе нитрида кремния методом саморастространяющегося высокотемпературного синтеза в СВС – реакторе.

Научно-технический приоритет результатов диссертации подтвержден патентом Российской Федерации № 2458023 «СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СПЕЧЕННЫХ ИЗДЕЛИЙ НА ОСНОВЕ НИТРИДА КРЕМНИЯ».

Диссертацию отличает ясный стиль изложения, а ее оформление в целом отвечает предъявляемым требованиям к диссертационным работам.

Содержание автореферата и публикаций в полной мере отражают основное содержание работы.

По работе имеются следующие замечания:

1) В работе четко не сказано, почему выбрана спекающая добавка в системе  $Al_2O_3$ -CaO. Какими свойствами отличаются полученные в работе материалы, от материалов на основе нитрида кремния с часто используемой спекающей добавкой  $3Y_2O_3 \cdot 5Al_2O_3$ ?

2) Исследована спекаемость и определены свойства материалов на основе порошка нитрида кремния, полученного методом СВС. Автор не приводит сравнительных характеристик спекания материалов из порошка, полученного другими методами: печным и плазмохимическим синтезом?

3) В работе говорится, что спекающая добавка практически полностью взаимодействует с нитридом кремния с образованием «β-Са-сиалона». С чем это может быть связано, ведь при спекании  $Si_3N_4$  с алюмоитриевым гранатом взаимодействие между ними не большое?

4) Не оказывает ли влияние  $SiO_2$  на поверхности частиц нитрида кремния на спекание и свойства материалов. Может ли присутствие пленки

оксида кремния привести к образованию стеклофазы в межзеренном пространстве?

Диссертация соответствует требованиям ВАК п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук, а ее автор, Лысенков Антон Сергеевич, заслуживает присуждения искомой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Кандидат технических наук, начальник  
сектора отдела конструкционной  
керамики ОАО «Центральный научно-

исследовательский институт материалов»

г. Санкт-Петербург, Парадная ул, д. 8;  
e-mail: [perevislov@mail.ru](mailto:perevislov@mail.ru); тел.: 8(904) 551-149-55

*С.Н. Перевислов*  
С.Н. Перевислов

*Юлия Перевислова С.Н.*  
*Н.О.К. = Сурьенко Е.П. =*  
заверено

