

## Отзыв

официального оппонента на диссертационную работу Перевислова Сергея Николаевича на тему: «Материалы на основе карбида и нитрида кремния с оксидными активирующими добавками для изделий конструкционного назначения», представленную на соискание ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

### Актуальность выбранной темы

Диссертационная работа С.Н. Перевислова направлена на решение актуальной проблемы адаптации метода жидкофазного спекания карбида и нитрида кремния с оксидными активирующими добавками к различным условиям производственной необходимости, в зависимости от условий применения.

Наиболее распространенными методами получения плотных материалов на основе карбида и нитрида кремния являются реакционное спекание и горячее прессование. Каждый из данных методов имеет как положительные, так и отрицательные особенности. В частности, из реакционно-спеченного карбида кремния в России на ряде предприятий производят керамические броневые элементы, узлы трения и подшипники, сопла, футеровочные пластины и др. конструкционные материалы, обладающие повышенной прочностью и твердостью, однако высокотемпературная прочность, коррозионная и жаростойкость таких материалов низкие. Повышенный уровень механических свойств можно обеспечить на материалах, полученных горячим прессованием, однако низкая производительность и высокая энергоемкость метода, а также сложность получения изделий разной геометрической формы без дополнительной механической обработки делает невозможным использование данного метода для получения изделий в промышленности.

Поэтому рассмотренные в работе новые подходы к получению материалов, включающие выбор дисперсности исходных компонентов (размер частиц  $\leq 1$  мкм), оксидной добавки, соответствующей эвтектическому составу на линии гранат – шпинель системы  $MgO-Y_2O_3-Al_2O_3$  с высокой смачиваемостью подложки из карбида и нитрида кремния ( $\Theta = 5-7^\circ$ ), регулирование количества оксидной добавки (менее 15–20 % мас.), жидкофазное спекание при температуре, выше (на 80–90 °С) температуры эвтектического плавления оксидной добавки ( $T_{ли} = 1775$  °С), позволяют достичь высокой плотности ( $\rho_{отн} \geq 99,0$  % от теоретической) материалов при одновременном повышении

уровня основных механических характеристик. Разработка материала на основе карбида и нитрида кремния методом жидкофазного спекания, проработка условий гомогенизации компонентов, формования и спекания заготовок до получения монолитных изделий, обладающих повышенным уровнем механических и эксплуатационных характеристик являются актуальной темой диссертационной работы.

### **Степень обоснованности научных положений и выводов**

Диссертационная работа С.Н. Перевислова представлена цельным, логичным исследованием. Автор убедительно показал возможность получения востребованных и перспективных в различных областях промышленности керамических материалов на основе карбида и нитрида кремния по технологии жидкофазного спекания. Тщательно проведенный анализ научно-технической и справочной литературы, позволил автору систематизировать имеющуюся информацию и охарактеризовать исходные порошки SiC и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и их влияние на микроструктуру и механические свойства жидкофазно-спекенных материалов. В диссертации приведены свойства керамических материалов на основе импортных порошков SiC и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, а также готовых смесей SiC(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)-MeO, а затем описана технология жидкофазного спекания при условии использования российских исходных порошков. Проведено исследование структуры спекенных материалов и их физико-механические свойства. Данную часть диссертационной работы С.Н. Перевислова можно рассматривать как справочное пособие по состоянию проблемы и исследовательским задачам в области использования российского сырья для производства современных материалов на основе карбида и нитрида кремния методом жидкофазного спекания для различных областей промышленности.

Автор рассмотрел методики экспериментальных исследований: по изучению смазывания оксидным расплавом подложки из SiC; выявления закономерностей жидкофазного спекания; влияния дисперсности порошков SiC и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> на процесс уплотнения; выбора оптимального состава и количества спекающей добавки; анализа физико-механических характеристик материалов, полученных горячим прессованием, реакционным спеканием и искровым плазменным спеканием; по повышению уровня вязкости разрушения керамических материалов на основе карбида и нитрида кремния. Научные положения и заключение хорошо обоснованы, логично вытекают из материала диссертационной работы.

### Достоверность результатов и выводов

При выполнении диссертационной работы автор использовал большие массивы данных и провел множество сравнений полученных результатов со справочными и литературными данными. Полученные расчеты моделирования, результаты химических анализов и оценки физико-механических свойств представлены в большом количестве таблиц (84 таблицы) и описаны кривыми на рисунках (197 рисунков). Помимо рентгеноструктурного, рентгенофазового, рентгеноспектрального анализов в экспериментальных исследованиях были использованы: метод оценки смачиваемости – метод лежащей капли, термический анализ, электронная микроскопия, а также специальные методы исследования свойств полученных материалов (механические свойства, химическая и коррозионная стойкость, износо- и пулестойкость и др.). Экспериментальные результаты, полученные в процессе подготовки диссертации, а также сделанное автором заключение не противоречат современным научным представлениям.

**Научная новизна** диссертационной работы С.Н. Перевислова сформулирована следующими основными положениями:

1. Проведено термодинамическое исследование вероятности прохождения химических реакций между SiC и индивидуальными оксидами (MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), а также стабильными оксидными соединениями (YAG и MYA);

2. Изучено смачивание SiC-материала оксидным расплавом MYA (угол смачивания  $\Theta=5-7^\circ$ ), показано, что 10 % мас. оксидов достаточно для заполнения всего объема пор. Структура зерен жидкофазно-спеченных материалов на основе карбида и нитрида кремния характеризуется моделью «ядро» – оболочка;

3. Определены условия гомогенизации, формования, спекания композиционные керамические материалы на основе микронных и субмикронных порошков карбида и нитрида кремния с добавкой наноразмерных оксидных активаторов, а также из наноразмерных шихтовых смесей;

4. Для снижения количества оксидов ( $\leq 5$  % мас.), равномерности их распределения между частицами карбида и нитрида кремния использовали метод растворного смешивания (соосаждение из раствора солей);

5. Показана зависимость снижения количества оксидной активирующей добавки в составе жидкофазно-спеченных материалов на основе SiC и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> на высокотемпе-

ратурные свойства;

6. Установлены закономерности и выявлены технологические особенности и изучены свойства материалов на основе SiC и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, полученных методами искрового плазменного спекания, горячего прессования и спекания в камерах высокого давления, определены их оптимальные состав, условия и способ получения.

**Практическая значимость** работы состоит в следующем:

1. Изучено взаимодействие SiC с оксидами в системах Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MgO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, образующими на стадии спекания алюмоиттриевый гранат и магнезиальную шпинель. Исследован материал, включающий в качестве активирующей спекание добавки оксиды, соответствующие эвтектическому составу на линии гранат–шпинель системы MgO–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с температурой плавления 1775 °С, что позволяет снизить на 70–80 °С температуру спекания SiC-материалов и повысить уровень механических свойств (в 1,5 раза прочность при изгибе).

2. Отработан метод получения гомогенного шихтового материала (растворным перемешиванием) путем соосаждения из раствора солей гидроксидов на частицы SiC и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> с последующим переводом их в оксиды. Спроектирована установка для получения опытных партий керамических шихтовых порошковых композиций SiC(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)–MeO методом соосаждения из раствора солей, производительностью 2 кг/ч шихтового порошка.

3. Изучено влияние оксидных добавок (до 5 % мас. MYA), технологических запылок (включающих компоненты BN:Si:Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и дополнительной высокотемпературной термообработки (при 1800 °С, 30 мин.) на физико-механические свойства реакционно-спеченных (азотированных) композиционных материалов на основе нитридакарбида кремния ( $\rho = 3,0 \text{ г/см}^3$ ,  $\Pi = 5\text{--}6 \%$ ,  $\sigma_{\text{изг}} = 255 \pm 10 \text{ МПа}$ ).

4. Разработаны горячепрессованные материалы в системе SiC–MeO с низким содержанием оксидов (до 5 % мас. YAG), что позволяет на 30–40 % увеличить уровень высокотемпературных свойств керамики по сравнению с материалами состава 80 % мас. SiC + 20 % мас. YAG. Проведен комплекс исследований по анализу структуры и физико-механических свойств материалов SiC(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)–YAG, полученных методом искрового плазменного спекания (SPS). Достигнут высокий уровень механических свойств при температурах на 100–150 °С ниже температуры горячего прессования.

5. Разработаны композиционные материалы и выявлена корреляционная зависимость механических свойств от количества вводимых армирующих компонентов, в частности,

на основе реакционно-спеченного карбида кремния, включающего до 16 % об. волокон карбида кремния ( $\text{SiC}_f$ ). При введении до 8 % об.  $\text{SiC}_f$  в 1,5 раза повышается значение коэффициента трещиностойкости. Получены жидкофазно-спеченные и горячепрессованные материалы на основе карбида и нитрида кремния в состав которых вводили нитевидные кристаллы  $\text{SiC}_w$  и  $\text{Si}_3\text{N}_{4w}$  и волокна  $\text{C}_f$ . Полученные горячепрессованные  $\text{Si}_3\text{N}_4$ -материалы достигли высоких значений прочности (в 1,4 раза выше) и коэффициента трещиностойкости (в 1,5 раза выше уровня свойств неармированных материалов).

6. Определены эксплуатационные свойства жидкофазно-спеченного карбида кремния: КТР при температуре до 1871 °С; теплопроводность и жаропрочность при температуре до 1400 °С; стойкость в растворах солей и кислот (в 1,3 и 7 раз более стойкий чем НПСН к воздействию  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ (конц.) и  $\text{H}_2\text{SO}_4$ (конц.)); коэффициент трения ( $f_{cp} = 0,3$  при контакте с материалом ХВГ), износ керамики  $I = 2,614$  мкм.

7. На основе жидкофазно-спеченного  $\text{SiC}$  и  $\text{Si}_3\text{N}_4$  получены изделия: пуансоны для горячего прессования ферритов, работающие при температуре 1250–1380 °С и давлении до 50 МПа; детали подшипникового узла центробежного насоса, работающие в условиях повышенных температур (до 465 °С) и агрессивных сред (расплав свинца) и футеровочные элементы для защиты барабанов планетарной мельницы, работающие без видимого износа и разрушения при центробежных перегрузках мельницы до 30g.

По результатам исследований разработаны: технологическая инструкция № 8415–022–07529945–2007 «Изготовление заготовок и образцов деталей из спеченного карбида кремния»; технологические регламенты № 14–726/29–2009 «Технологический регламент изготовления заготовок и образцов деталей из спеченного карбида кремния», № 020956790.210–2008 «Технологический регламент изготовления микропорошков алюмоиттриевого граната и тройной эвтектической смеси оксидов в системе  $\text{MgO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  методом высокоскоростной закалки расплава и № 020956790.209–2008 «Технологический регламент изготовления микропорошков карбида кремния с добавками алюмоиттриевого граната и тройной эвтектической смеси оксидов в системе  $\text{MgO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  методом химического соосаждения»; технические условия АДИ 577–2009 «Керамические изделия из спеченного карбида кремния» и АДИ 578–2009 «Аморфизированные оксидные микропорошки».

Разработанная технология защищена патентами РФ: № 2402507 «Керамический

материал и способ его изготовления»; № 80935 «Бронепанель»; № 97508 «Бронепанель»; № 107339 «Керамикосодержащий динамически высокопрочный материал (ДВМ)»; № 110831 «Защитная панель».

### **Значимость для науки, полученных автором диссертации результатов**

Характеризация новых материалов, предлагаемая для изготовления изделий широкого диапазона областей применения, должна включать в себя полный комплекс решения научных и прикладных задач. В частности, выбор дисперсности исходных компонентов SiC и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, количества и качества оксидной добавки. Термодинамическое обоснование выбора оксидов и температурных режимов спекания. Построение модельных зависимостей упаковки частиц при формовании высокоплотных материалов (при условии влияния факторов формы частиц и технологических режимов подготовки заготовок материалов). Изучение смачивания оксидными расплавами карбида и нитрида кремния и усадку при спекании в зависимости от различных технологических режимов и количества оксидных компонентов. Определение фазового состава, микроструктуры, широкого спектра физико-механических (плотность, пористость, модуль упругости, прочность при изгибе и сжатии, коэффициент трещиностойкости, твердость по Виккерсу), термомеханических (КТР, теплопроводность, высокотемпературная прочность), трибологических (коэффициент трения, шероховатость, износ) и др. свойств. В связи с чем определенная в работе цель и поставленные задачи полностью реализованы в научном и практическом плане.

Исходя из результатов работы и обоснования полученных данных, представлены рекомендации целесообразности применения тех или иных видов керамики, использования различных технологических операций и методик получения плотных материалов с добавлением армирующих компонентов для повышения комплекса свойств конструкционных материалов.

Работа выполнена при частичной поддержке Государственных контрактов: НИР № ОВ/07/546/НТБ/К от 19.09.2007 г. «Технологическое опробование перспективных методов получения керамических материалов для различных видов техники»; НИР № 2259/933-2007 от 31.08.2007 г. в рамках Государственного контракта № ОВ/07/456/НТБ/К «Технология получения аморфных микропорошков методами высокоскоростной закалки расплавов, соосаждения из раствора солей и плазменного переплавления. Свойства покрытий на их основе» и НИР № 10.2525.2014/К в рамках

проектной части ГЗ в сфере научной деятельности по теме «Создание жаропрочных и жаростойких композиционных керамических материалов на основе дисилицидов переходных металлов и сложных оксидов», а также грантов РФФИ № 13-08-00553 А «Разрушение контактных поверхностей керамических трибосистем», № 14-03-00501 А «Физико-химические основы совместного синтеза ковалентных карбидов SiC и B<sub>4</sub>C и их реакционного спекания с применением наноразмерных добавок» и № 17-03-00863 А «Гетерогенные системы на основе боридов лёгких металлов и ковалентных карбидов: фазовые равновесия, совместный синтез, спекание, свойства», что также может являться подтверждением актуальности и научной значимости работы в области конструирования, исследования свойств композиционных материалов на основе ковалентных соединений и реализации их в качестве элементов конструкций для различных видов техники.

В работе использовано следующее современное оборудование для анализа микроструктуры, фазового состава, механических и эксплуатационных характеристик: лазерный анализатор размера частиц – Malvern Mastersizer 2000; дифрактометр – Rigaku Smartlab 3; электронный микроскоп – Quanta 200; разрывная машина – Shimadzu AG-300kNX; микротвердомер – Shimadzu HNV-G; дилатометр – DIL 402 C, а также получение материалов на основе карбида и нитрида кремния различными методами: жидкофазным и реакционным спеканием в высокотемпературной печи ЭСКВГ-16/22 ГМ 7; горячим прессованием в установке Thermal Technology Inc. модель HP20-3560-20 и искровым плазменным спеканием в установке SPS «model SPS-625» и сравнительный анализ свойств материалов, полученных разными методами.

#### **Значимость для производства, полученных автором диссертации результатов**

Работа Перевислова С.Н. имеет большое прикладное значение для производства. Высокие механические свойства новых, разработанных в диссертации материалов, высокая коррозионная стойкость в расплаве свинца, растворах многих кислот и солей, высокотемпературная стойкость, низкий КТР и коэффициент трения, высокие баллистические характеристики, позволяют рекомендовать жидкофазно-спеченные материалы на основе карбида и нитрида кремния в качестве замены существующих и производимых в полупромышленных масштабах на ряде предприятий России (АО «ЦНИИМ», ООО «Вириал» и др.) реакционно-спеченных материалов на основе SiC и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Разработанная технология жидкофазно-спеченных материалов, исследование фазового состава, структуры и механических характеристик, а также выявление корреляционной

зависимости между структурой, механическими свойствами и эксплуатационными характеристиками имеет огромное прикладное значение, а полученные результаты могут являться справочными как для производственных, так и для ряда научных предприятий. Полученные материалы на основе карбида кремния по уровню механических характеристик превышают существующие российские и импортные аналоги.

К достоинствам работы, определяющим ее высокое значение для производства, относятся изготовление и испытания партий керамических образцов:

1) керамические пуансоны для горячего прессования ферритов из жидкофазно-спеченного SiC, работающие при температурах 1250–1380 °С в воздушной атмосфере. Испытания проводили в АО НИИ «Феррит–Домен» (г. Санкт-Петербург). Керамические пуансоны выдержали 50 прессований при давлении до  $P=50$  МПа;

2) подшипниковые узлы типа вкладыш – втулка на основе спеченного  $Si_3N_4$ , которые испытаны в составе конструкции центробежного насоса на теплофизическом стенде. Испытания проводили в АО «ЦКБМ» (г. Санкт-Петербург). Перекачиваемая среда – свинец марки С00 ГОСТ 22861–77, температура 465 °С, число оборотов вала насоса 3000–4000 об/мин. Макет насоса проработал 1000 ч, подшипниковый узел не имел видимых изъянов;

3) футеровочные элементы для защиты барабанов планетарной мельницы из жидкофазно-спеченного карбида кремния. Измельчаемый материал – кварцевый крупнозернистый порошок, мелющие шары из диоксида циркония. Футеровочные пластины испытаны на стойкость к абразивному износу в ООО «Планетарные мельницы» (г. Санкт-Петербург) при центробежных перегрузках мельницы 30g, без видимого износа и разрушения.

Созданная технология опытно-промышленного производства керамических изделий из жидкофазно-спеченного карбида кремния успешно внедрена на предприятии ООО «Бифорс» (г. Тверь).

### **Оценка содержания диссертации, завершенности, подтверждение публикаций автора**

Диссертация С.Н. Перевислова написана хорошим научным языком. Обращает на себя внимание большое количество таблиц и рисунков. Однако все они достаточно информативны. В целом диссертационная работа С.Н. Перевислова производит хорошее впечатление, нужно отметить ее монографический характер. Автореферат полностью соответствует содержанию диссертации.



Таким образом рассматриваемая диссертация является цельным и завершенным исследованием на актуальную тему, отличающийся новизной, имеющим научную и практическую значимость. Результаты диссертации достоверны, а заключение и рекомендации – научно обоснованы.

По теме диссертации опубликовано 87 научных работ, из них – 29 статей в журналах, рекомендованных ВАК, 9 статей в сборниках, 5 патентов РФ. Результаты работы доложены на 44 Международных и Российских конференциях.

По содержанию работы возникли следующие замечания и вопросы:

1. Автор не привел достаточного обоснования выбора оксидной композиции эвтектического состава системы  $MgO-Y_2O_3-Al_2O_3$  в качестве спекающей добавки.

2. В работе не изучена смачиваемость оксидным расплавом нитридокремниевых керамических материалов.

3. Отсутствует объяснение эффекта снижения показателя трещиностойкости  $K_{IC}$  в случае 15 % мас. добавки оксидов. Большой интервал изученных составов (с шагом 5 % мас. оксидных добавок) не позволяет определить оптимальное их количество для получения керамики с максимальным уровнем механических свойств.

4. В работе не объяснено почему для получения материалов методом искрового плазменного спекания (ИПС) автор использовал оксидную добавку – YAG, а не трехкомпонентную эвтектическую смесь – MUA?

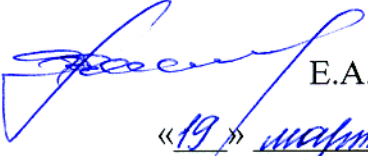
5. Автор указал, что при ИПС материалов с различным содержанием добавок, процессе проводили при температурах от 1800°C до 1950°C. Однако не указано почему технологический режим ИПС ограничивался давлением 30 МПа, ведь при увеличении давления можно получить материалы с повышенным уровнем механических характеристик, возможно даже при пониженной температуре?

6. Не сказано о возможности получения армированных материалов с бескерновыми волокнами карбида кремния. Следовало бы обосновать насколько изменятся свойства материалов при армировании бескерновыми волокнами  $SiC_f$ .

Однако, несмотря на указанные замечания, диссертационная работа выполнена на высоком научном уровне, соответствует запланированной цели и задачам, а замечания не снижают общего хорошего впечатления. Работа по своему научному и техническому уровню соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых сте-

пней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемых к диссертациям на соискание ученой степени доктора наук, а ее автор, Перевислов Сергей Николаевич, заслуживает присуждения ему ученой степени доктора технических наук по специальности 05.17.11 – технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Заведующий кафедрой порошковой металлургии  
и функциональных покрытий,  
директор Научно-учебного центра СВС,  
д.т.н., профессор

  
Е.А. Левашов  
«19» марта 2018 г.

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 4.

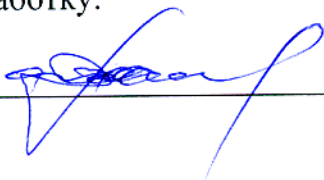
Левашов Евгений Александрович

Тел.: (495)638-4500, (499)236-5298, e-mail: [levashov@shs.misis.ru](mailto:levashov@shs.misis.ru)

Заведующий кафедрой ПМиФП, директор НУЦ СВС,

Специальность 01.04.17 и 05.16.06

Я, нижеподписавшийся, даю согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с защитой диссертационной работы Перевислова Сергея Николаевича, и их дальнейшую обработку.



Е.А. Левашов

  
ПОДПИСЬ  ЗАВЕРЯЮ  
Директор по безопасности  
и общим вопросам  
ЦНТУ «МИСиС»  
И.М. Исаяв