

## **Отзыв**

официального оппонента на диссертационную работу  
Перевислова Сергея Николаевича на тему:  
«Материалы на основе карбида и нитрида кремния с оксидными активными 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**

Современные отрасли народного хозяйства РФ для своего развития требуют создания новых видов материалов, обладающих высоким уровнем физико-механических свойств. Перспективными исходными материалами, для которых характерны высокие модуль упругости и твердость, низкие плотность и ТКЛР, химическая стойкость, возможность работы на воздухе до температур 1500-1600 °С без существенного окисления, являются карбид и нитрид кремния. Значительно выросший в начале XXI века интерес к бронезащите, задачи повышения обороноспособности страны потребовали разработки нового класса защитных элементов взамен достаточно тяжелых корундовых бронематериалов. Такие изделия могут с успехом быть выполнены на основе карбида кремния.

Промышленно производимый в России на АО «Волжский абразивный завод» порошок карбида кремния используется в основном для получения абразивных изделий: абразивных кругов, нождаков, наждачной бумаги и др. и представляет из себя абразивные частицы осколочной, игольчатой формы, не предназначенные для получения изделий по технологии керамического производства. На предприятиях по производству керамики из такого карбида кремния изделия изготавливают методом реакционного спекания; технология включает смешивание крупнозернистых порошков карбида кремния различной формы с технической сажей, формование заготовок и пропитка их жидким или газообразным кремнием. Качество сырья определяется дисперсностью и количеством примесей. Для максимальной пропитки заготовок необходимо обеспечить оптимальную пористость материалов, следовательно, форма

абразивных частиц карбида кремния незначительно влияет на качество получаемых реакционным спеканием карбидокремниевых изделий. В то же время, для технологии жидкофазного спекания необходимо использовать микронные или субмикронные исходные частицы карбида кремния. Изготовление микронных, субмикронных и наноразмерных порошков карбида кремния в России в промышленном масштабе отсутствует, и в настоящее время АО «Волжский абразивный завод» подобную задачу решить не может.

Исходя из вышесказанного, С.Н. Перевислов в своей работе не просто показывает возможность получения плотных материалов методом жидкофазного спекания на основе промышленных порошков карбида кремния, но и разрабатывает технологию изготовления материалов в опытных количествах, с возможной последующей адаптацией ее к условиям реального производства, из качественных микронных порошков карбида кремния, измельченных в струйной мельнице, с последующей их классификацией по гранулометрическому составу. Автор провел анализ данных порошков и показал принципиальную возможность получения плотных материалов на их основе. Учитывая значительные характеристики полученных в работе материалов, их можно рекомендовать многим предприятиям России, производимым изделия на основе карбида кремния. Исходя из потребностей Российской Федерации, в том числе и в связи с задачами повышения обороноспособности, в керамике на основе карбида кремния, данную работу можно считать крайне актуальной.

Таким образом, диссертационная работа С.Н. Перевислова представляет собой заверченный цикл исследований – от сырья до получения конечных изделий и оценки их свойств. В связи с этим полученные результаты представляют значительный интерес как с теоретической, так и с практической точки зрения.

**Целью работы** является поиск закономерностей проектирования свойств материалов на основе SiC и Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, при условии разных морфологий

исходных компонентов и технологических особенностей процесса жидкофазного спекания.

### Степень обоснованности научных положений

С.Н. Перевисловым представлена адаптация шихтовой смеси  $\text{SiC}-5\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 3\text{Y}_2\text{O}_3$  к условиям производства. Исследованы свойства полученных материалов, найдена взаимосвязь между морфологией, дисперсностью и физико-механическими свойствами жидкофазно-спеченных материалов. На основе полученных данных отработана технология плотных материалов, получаемых методом жидкофазного спекания, на основе карбида и нитрида кремния с добавками оксидов, образующих на стадии спекания алюмоиттриевый гранат.

С целью снижения температуры спекания предложена новая оксидная добавка эвтектического состава на линии бинарных разрезов гранат–шпинель трехкомпонентной диаграммы состояния  $\text{MgO}-\text{Y}_2\text{O}_3-\text{Al}_2\text{O}_3$  (MYA). Температура эвтектического плавления добавки MYA – 1775 °С, что позволяет уплотнять материалы SiC–MYA до нулевой пористости при температуре, на 70–80 °С ниже температуры спекания традиционных материалов системы SiC–YAG.

Ценность работы также состоит том, что, регулируя количество оксидной добавки MYA, можно получать высокоплотные материалы как методом жидкофазного, так и реакционного спекания, горячего прессования, плазменного искрового спекания и др.

В процессе выполнения С.Н. Перевисловым диссертационного исследования была решена следующая важная **научная задача** – выявление зависимости между структурой керамического материала на основе карбида и нитрида кремния и его механическими и эксплуатационными характеристиками. В работе изучено смачивание оксидным расплавом карбидокремниевый материал, определен краевой угол смачивания SiC–подложки расплавом MYA. Проведен термодинамический анализ и

определена вероятность химического взаимодействия оксидов с карбидом кремния в процессе спекания до образования газообразных соединений ( $\text{CO}$ ,  $\text{SiO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}$ ,  $\text{AlO}$ ,  $\text{YO}$  и др.). Важным результатом такого анализа является то, что взаимодействие карбида кремния со стабильным оксидным соединением МУА вероятно при температуре на  $180\text{--}200\text{ }^\circ\text{C}$  выше температуры спекания материалов  $\text{SiC}\text{--}\text{МУА}$ . Изучены стадии спекания и определен механизм структурообразования. Карбид и нитрид кремния растворяясь в оксидном расплаве, образуют на поверхности высокоплотную пленку оксикарбида кремния (в случае карбидокремниевых материалов) и сиалона (в случае нитридокремниевых материалов). Спекание материалов, таким образом, можно описать механизмом «ядро–оболочка». В работе показана возможность получения равноплотных композиций методом растворного перемешивания (соосаждение из раствора солей) при условии снижения температуры спекания  $\text{SiC}(\text{Si}_3\text{N}_4)\text{--}$ материалов и количества вводимых оксидов (МУА). Определено, что для получения плотных материалов с высоким уровнем физико-механических характеристик достаточно  $5\%$  мас. оксидных добавок.

Впервые разработаны керамические материалы на основе субмикронных и наноразмерных порошков карбида и нитрида кремния с добавками субмикронных и наноразмерных оксидов, что приводит к улучшению гомогенизации порошковой шихты, снижению общего содержания оксидов до  $5\%$  мас. и уменьшению температуры спекания на  $30\text{--}40\text{ }^\circ\text{C}$  при достижении высокого уровня физико-механических характеристик. Найдена зависимость между количеством вводимых в состав материалов оксидных добавок и их высокотемпературными свойствами. Добавление в состав шихты  $5\%$  мас. МУА позволяет достигнуть наивысшего предела прочности при изгибе; изделия работают при температуре до  $1400\text{ }^\circ\text{C}$  с незначительным снижением уровня прочности. Определены механические свойства, изучена структура и фазовый состав, достигнута высокая плотность материалов на основе карбида и нитрида кремния с оксидами, полученных методами искрового плазменного спекания, горячего

прессования и спекания в камерах высокого давления. Проведена сравнительная характеристика полученных материалов со свойствами жидкофазно-спеченных материалов.

### **Значимость полученных результатов для науки**

Всесторонний комплекс исследований, проведенных С.Н. Перевисловым в диссертационной работе, позволяет сделать полную оценку качества полученных материалов, а также научного исследования в целом, и прийти к выводу, что объем проведенных исследований и полученные данные соответствуют высокому научному уровню. Этот вывод подтверждается участием автора в качестве исполнителя и руководителя в ряде Государственных контрактов и научно-исследовательских работ, в частности:

– НИР № ОВ/07/546/НТБ/К от 19.09.2007 «Технологическое опробование перспективных методов получения керамических материалов для различных видов техники», УДК 621.793:666.31 по теме: «Разработка высокотемпературных (1300÷1600 °С) керамических композиционных материалов для деталей и элементов теплонагруженных конструкций» (шифр «Керамика»);

– НИР № 2259/933–2007 от 31.08.2007 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», УДК 621.793:666.32 по теме: «Разработка высокоскоростной дезинтеграторной технологии получения аморфных порошковых материалов с регулируемой дисперсностью и свойствами» (шифр «Дисперсность»);

– НИР № 10.2525.2014/К в рамках проектной части Государственного задания в сфере научной деятельности по теме «Создание жаропрочных и жаростойких композиционных керамических материалов на основе дисилицидов переходных металлов и сложных оксидов»;

– грант РФФИ № 13–08–00553 А «Разрушение контактных поверхностей керамических трибосистем»;

– грант РФФИ № 14–03–00501 А «Физико-химические основы совместного синтеза ковалентных карбидов SiC и B<sub>4</sub>C и их реакционного спекания с применением наноразмер-ных добавок»;

– грант РФФИ № 17–03–00863 А «Гетерогенные системы на основе боридов легких металлов и ковалентных карбидов: фазовые равновесия, совместный синтез, спекание, свойства».

### **Практическая значимость**

Каждый пункт научной новизны работы обладает практической значимостью и имеет высокий потенциал для практического использования.

Работа несомненно имеет прикладной характер и высокое практическое значение для производства керамических изделий на основе карбида и нитрида кремния, в частности, решены следующие важные задачи:

1. всесторонне изучены свойства материалов на основе карбида и нитрида кремния, полученных жидкофазным спеканием с добавкой активирующих спекание оксидов эвтектического состава – M<sub>2</sub>Y, проведена сравнительная характеристика свойств новых материалов со свойствами традиционной керамики SiC(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)–YAG. Показано повышение некоторых механических характеристик новых материалов предела прочности при изгибе ( $\sigma_{\text{изг}}$ ) – 600 МПа, критического коэффициента интенсивности напряжений ( $K_{\text{IC}}$ ) – 5,5 МПа·м<sup>1/2</sup> твердости по Виккерсу (HV) – 21,3 ГПа, связанное с малой потерей массы при спекании, лучшей смачиваемостью оксидами керамической подложки, более низкой температурой спекания материалов. На основе полученных данных разработана следующая техническая документация:

- ТИ 8415–022–07529945–2007 «Изготовление заготовок и образцов деталей из спеченного карбида кремния»;
- ТР № 14–726/29–2009 «Технологический регламент изготовления заготовок и образцов деталей из спеченного карбида кремния»;

- ТР 020956790.210–2008 «Технологический регламент изготовления микропорошков алюмо-иттриевого граната и тройной эвтектической смеси оксидов в системе  $MgO-Y_2O_3-Al_2O_3$  методом высокоскоростной закалки расплава;
- ТУ № ТУ АДИ 577–2009 «Керамические изделия из спеченного карбида кремния».

Состав керамического материала на основе карбида кремния с добавками трехкомпонентного оксида эвтектического состава защищен патентом РФ № 2402507 «Керамический материал и способ его изготовления». Отработанная технология опытно-промышленного производства керамических изделий из жидкофазно-спеченного карбида кремния успешно внедрена на предприятии ООО «Бифорс» (г. Тверь);

2. для повышения гомогенизации шихтовой композиции  $SiC(Si_3N_4)-MeO$ , использовали разнофракционные порошки карбида и нитрида кремния с оксидами добавками субмикронных и наноразмерных фракций. Отработан метод введения оксидов путем растворного смешивания компонентов с исходными порошками  $SiC$  и  $Si_3N_4$  (метод соосаждения из раствора солей). Спроектирована установка для получения опытных партий керамических шихтовых порошков, производительностью до 2 кг/ч порошка. По результатам исследований разработаны:

- ТР № 020956790.209–2008 «Технологический регламент изготовления микропорошков карбида кремния с добавками алюмоиттриевого граната и тройной эвтектической смеси оксидов в системе  $MgO-Y_2O_3-Al_2O_3$  методом химического соосаждения»;
- ТУ АДИ № 578–2009 «Аморфизированные оксидные микропорошки»;

3. разработан новый материал – реакционно-спеченый (азотированный) нитрид–карбид кремния, включающий до 5 % мас. спекающий добавок. Использование технологических засыпок при спекании и дополнительная высокотемпературная термообработка при 1800 °С позволяет получить

плотные материалы: средняя плотность ( $\rho$ ) – 3,0 г/см<sup>3</sup>, открытая пористость (П) – 5-6 %,  $\sigma_{изг}=255\pm 10$  МПа;

4. показана возможность получения плотных материалов системы SiC(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>)-MeO методами горячего прессования, искрового плазменного спекания и спекания в камере высокого давления. Выявлены технологические особенности процессов. Показана возможность получения плотных материалов (относительная плотность ( $\rho_{отн}$ )  $\geq 99,0$  %). Максимальный уровень физико-механических свойств получен на горячепрессованных материалах:  $\sigma_{изг}=650$  МПа;  $K_{IC}=6,8$  МПа·м<sup>1/2</sup>;  $HV=25,6$  ГПа (для материала SiC+5 % мас. YAG) и  $\sigma_{изг}=730$  МПа;  $K_{IC}=6,3$  МПа·м<sup>1/2</sup>;  $HV=20,0$  ГПа (для материала Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>+5 % мас. YAG);

5. показана возможность повышения уровня вязкости разрушения конструкционного материала на основе карбида и нитрида кремния как путем введения армирующих компонентов – волокон углерода и карбида кремния, и нитевидных кристаллов SiC<sub>w</sub> и Si<sub>3</sub>N<sub>4w</sub>, так и самоармированием в процессе спекания при трансформационном превращении одной модификации карбида или нитрида кремния в другую (например,  $\beta \rightarrow \alpha$ -SiC переход);

6. На основании оценки высокотемпературных свойств: ТКЛР до 1900 °С; теплопроводность до 1400 °С; жаропрочность до 1500 °С, предложен материал из жидкофазно-спекенного карбида кремния, в качестве пуансонов для горячего прессования ферритов;

7. исходя из результатов высокой коррозионной и износостойкости предложены материалы на основе Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и SiC, полученные жидкофазным спеканием, в качестве узлов трения центробежных насосов и футеровочных элементов защиты барабанов планетарной мельницы.

В работе получен материал с повышенным уровнем физико-механических характеристик, в частности коэффициента трещиностойкости, который может быть использован для изготовления керамических броневых элементов.

Состав керамических плиток и конструкции панелей на их основе



защищены патентами РФ: № 80935 «Бронепанель»; № 97508 «Бронепанель»; № 107339 «Керамикосодержащий динамически высокопрочный материал (ДВМ)»; № 110831 «Защитная панель».

### **Апробация работы**

По теме диссертации опубликовано 87 научных работ, из них – 29 статей в журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, 9 статей в сборниках, 5 патентов РФ. Результаты работы доложены на 44 Международных и национальных конференциях. Таким образом, содержание рассматриваемой работы в достаточной мере доведено до сведения научной общественности, задача популяризации результатов современных научных исследований выполнена.

Диссертационная работа С.Н. Перевислова представляет собой завершённое научное исследование, изложена на 346 страницах, включает 84 таблицы, 197 рисунков и список цитируемой литературы, содержащий 617 источников.

Рассматриваемая диссертация является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований изложены новые научно обоснованные технические и технологические решения, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие страны. Работа выполнена на высоком научном уровне, с использованием современных методов, новых оригинальных методик НИР и вносит значительный вклад в создание физико-химических основ проектирования свойств и разработку технологии новых материалов на основе карбида и нитрида кремния, полученных методом жидкофазного спекания, практическая реализация которого позволит решить важную хозяйственную задачу – оптимизация массового производства материалов и изделий из Российского сырья.

## **Значимость для производства полученных результатов**

Диссертационная работа С.Н. Перевислова несомненно имеет огромное значение для производства. Практическое значение работы заключается в возможности, используя идентичные по морфологии, химическому и фазовому составу исходные порошки оксидов, карбида и нитрида кремния, получения плотных материалов как методом жидкофазного спекания, так и горячего прессования, искрового плазменного спекания, компрессионного спекания и спекания при сверхвысоком давлении.

Достоинствами работы, определяющими ее практическое значение, являются сделанные рекомендации по технологическим особенностям получения материалов на основе карбида и нитрида кремния, предназначенных для изготовления изделий конструкционного назначения, применяемых в той или иной области производства.

Так, например, показаны технологические особенности получения высокотемпературных, коррозионностойких, износостойких и динамически стойких материалов из карбида и нитрида кремния. Предложены рекомендации для получения высокоплотных материалов на основе карбида и нитрида кремния методом жидкофазного спекания в производственных условиях. Представлена оценочная характеристика себестоимости, полученных методом жидкофазного спекания, материалов. Учитывая экономию средств, на энергоемкой стадии обжига материалов, разработанные в диссертационной работе новые материалы из жидкофазно-спеченного карбида и нитрида кремния могут составить конкуренцию промышленно производимым в России реакционно-спеченным материалам.

### **По содержанию работы возникли следующие замечания и вопросы:**

1. Автор не проводит термодинамического анализа устойчивости нитрида кремния в контакте с оксидами, в то время как для карбида кремния такой анализ сделан.

2. При анализе свойств реакционно-спеченного (азотированного) нитрида кремния не приводятся сравнительных характеристик полученных свойств со свойствами материалов, описанных в технической литературе, что не позволяет оценить достигнутый автором работы уровень свойств разработанных материалов.

3. Автором не определены значения теплопроводности и ТКЛР для разработанных нитридокремниевых материалов, в то время как эти свойства в ряде случаев имеют первостепенное значение.

4. Известно, что поверхность исходных частиц карбида в той или иной степени окислена. В работе не сказано, как влияет степень окисления исходного порошка SiC на смачивание его оксидным расплавом.

5. Какие факторы и в какой степени влияют на механизм разрушения материала? В работе не установлена четкая зависимость механизма разрушения от состава и структуры. Последнее важно, поскольку физико-механические свойства в данном случае являются ведущими, и подобное знание позволило бы прогнозировать свойства материала в зависимости от состава и структуры, т.е. проектировать материалы с наперед заданными свойствами.

6. Каковы преимущества у жидкофазно-спеченных материалов по сравнению с реакционно-спечеными и горячепрессованными материалами? Эти преимущества необходимо было бы четко сформулировать. Наличие новых фаз, возникших в результате жидкофазного спекания, иной характер микроструктуры материала по сравнению с твердофазно-спекшимися серьезным образом влияют на физико-механические свойства.

### **Заключение и выводы**

Указанные выше замечания значительно не снижают научный уровень и не влияют на общую высокую оценку выполненных исследований. Диссертация хорошо структурирована, грамотно оформлена и **полностью соответствует паспорту специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.** Автореферат в полной мере отражает

содержание диссертации. Приведенные в заключении выводы закономерно следуют из полученных в работе результатов.

Считаю, что рассматриваемая диссертационная работа является научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований изложены новые научно обоснованные технические и технологические решения, внедрение которых вносит значительный вклад в развитие страны, и соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым 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.

Официальный оппонент,  
заместитель заведующего кафедрой  
химической технологии керамики и огнеупоров  
федерального государственного бюджетного  
образовательного учреждения высшего  
образования «Российский химико-технологический  
университет им. Д.И. Менделеева»,  
д.т.н, профессор, профессор  
по специальности Технология силикатных  
и тугоплавких неметаллических материалов

Николай Александрович Макаров

20.04.2018

Адрес: 125047, г. Москва, Миусская пл., 9  
ФГБОУ ВО «РХТУ им. Д.И. Менделеева»  
Тел.: 8 (916) 563-03-47  
e-mail: nikmak-ivmt@mail.ru

