

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ ДИССЕРТАЦИОННОГО СОВЕТА 24.1.078.04

на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки  
Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской  
академии наук (ИМЕТ РАН)

### ПО ДИССЕРТАЦИИ НА СОИСКАНИЕ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ КАНДИДАТА ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК

аттестационное дело № \_\_\_\_\_

решение диссертационного совета от 3 октября 2024 г. № 12-2024

О присуждении КИМУ КОНСТАНТИНУ АЛЕКСАНДРОВИЧУ,  
гражданство РФ, ученой степени кандидата технических наук.

Диссертация «Синтез и свойства композитов  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiAlON}$  и  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiAlON-TiN}$ », в виде рукописи, по специальности 2.6.14 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов» принята к защите 4 июля 2024 года, протокол № 8-2024, диссертационным советом 24.1.078.04 на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, 119334, г. Москва, Ленинский проспект, 49, приказ Минобрнауки РФ № 714/нк от 02.11.2012 г.

Соискатель, Ким Константин Александрович, 1995 года рождения, в 2019 году окончил Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева по направлению подготовки 18.04.01 «Химическая технология» с присвоением квалификации «Магистр» и поступил в аспирантуру Института металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук по направлению 18.06.01 «Химическая технология». Срок обучения в аспирантуре с 01 октября 2019 года по 30 сентября 2023 года. С 2019 года и по настоящее время Ким К.А. работает в должности младшего научного сотрудника лаборатории физико-химического анализа керамических материалов ИМЕТ РАН.

Диссертация Кима К.А. выполнена в лаборатории физико-химического анализа керамических материалов ИМЕТ РАН.

**Научный руководитель** – доктор химических наук **Каргин Юрий Фёдорович**, главный научный сотрудник, заведующий лабораторией физико-химического анализа керамических материалов ИМЕТ РАН.

**Официальные оппоненты:**

1) **Юрков Андрей Львович**, доктор технических наук, профессор кафедры химической технологии керамики и огнеупоров Федерального государственного бюджетного высшего учебного заведения Российской химико - технологический университет им. Д.И. Менделеева.

2) **Чайникова Анна Сергеевна**, кандидат технических наук, начальник НИО «Неметаллические материалы, металлические композиционные материалы и теплозащита» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

дали положительные отзывы на диссертацию.

**Ведущая организация** Общество с ограниченной ответственностью «Научно-технический центр «Бакор» (ООО «НТЦ «Бакор») в своем положительном отзыве, составленном к.т.н. Иконниковым К.И. – руководителем Научно-исследовательского Центра Специальной керамики и утвержденном генеральным директором ООО «НТЦ «Бакор», д.т.н. Красным Б.Л., отмечает, что диссертационная работа Кима К.А. «Синтез и свойства композитов  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiAlON}$  и  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiAlON-TiN}$ » представляет собой законченную научно-квалификационную работу, посвященную разработке методов синтеза керамических композитов  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$  и  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ca-}\alpha\text{-SiAlON-TiN}$ , изучению взаимодействия нитрида кремния и эвтектической добавки алюминатов кальция, влияния температуры обжига на свойства керамики и содержания нитрида титана на механические свойства, теплопроводность и удельное электросопротивление проводящего композита.

Ведущая организация ООО «НТЦ «Бакор» считает, что представленная диссертационная работа вносит значимый вклад в развитие современного материаловедения и разработке новых композиционных материалов. Диссертационная Работа соответствует требованиям п. 9-14 положения о порядке присуждения ученых степеней, утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013. г №842 (в редакции от 28.08.2017), предъявляемым к кандидатской диссертации. Сам соискатель Ким К.А. заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.14 – «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов».

Отзыв рассмотрен и утвержден на заседании Научно Технического Совета ООО «НТЦ «Бакор» (протокол № мНТС-8 от «15» августа 2024 года).

Ведущая организация в своем положительном отзыве высказывает соискателю ряд вопросов и замечаний:

1) использованный в работе исходный порошок был произведен в Японии. Автору следует уточнить, рассматривались ли аналоги или альтернативы российского производства?

2) автором был рассмотрен механизм образования кальциевого силалона, однако в работе не приводится расчет термодинамических констант реакции;

3) в работе также показано, что после повторного обжига снижается концентрация стеклофазы, однако не приведен механизм её снижения;

4) в качестве спекающей добавки в работе используется моноалюминат кальция. Автору целесообразно было бы отметить в работе, осуществлялось ли опробование в качестве добавки высоко доступного и широко представленного на рынке высокоглиноземистого цемента;

**Выбор официальных оппонентов и ведущей организации обосновывается их высоким уровнем научной квалификации, авторитетом официальных оппонентов и ведущей организации, позволяющим дать**

объективную оценку научной и практической значимости представленной диссертационной работы.

**Результаты** диссертации отражены в опубликованных работах. Непосредственно по теме диссертации опубликовано 12 работ, в том числе в 4-х публикациях в изданиях, включенных в перечень ВАК, 5 статьях в Web of Science и Scopus и 3-и патентах на изобретение.

**Основные публикации по теме диссертации:**

1) **Kim K. A.**, Lysenkov A. S., Frolova M. G., Kargin Y. F. Effect of Calcium Aluminates Content on the Formation of Ca- $\alpha$ -SiAlON Ceramics Obtained by Hot-Pressing //Ceramics International. – 2024.

*Соискателем исследовано влияние содержания эвтектической спекающей добавки алюминатов кальция на фазовый состав и свойства керамики на основе нитрида кремния. Исследована область образования Ca- $\alpha$ -SiAlON –  $Si_3N_4-1/2Ca_3N_2 \cdot 3AlN-4/3(AlN \cdot Al_2O_3)$ , в соответствии с которой образование Ca- $\alpha$ -SiAlON происходит в области кислородобогащенных сиалонов.*

2) **Ким К.А.** Керамические композиты  $Si_3N_4/TiN$ , полученные методом горячего прессования / Ким К.А., Лысенков А.С., Фролова М.Г., Каргин Ю.Ф. //Неорганические материалы. 2023. Т. 59. №. 9. С. 989-996. Переводная версия статьи: Kim K. A., Lysenkov A. S., Frolova M. G., Kargin Y. F.  $Si_3N_4/TiN$  Ceramic Composites Produced by Hot Pressing //Inorganic Materials. 2023. P. 59. №. 9. P. 949-956.

*Соискателем получены композиты на основе нитрида кремния с содержанием нитрида титана с применением спекающей добавки эвтектических соединений алюминатов кальция и титанового порошка, и установлено влияние содержания титанового порошка и температуры горячего прессования на фазовый состав и механические свойства композитов  $Si_3N_4/TiN$ .*

3) **Ким К.А.** Изучение влияния спекающей добавки CaO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (48 : 52 масс. %) на фазовый состав и свойства керамики на основе  $Si_3N_4$  / Ким К.А., Лысенков А.С., Федоров С.В., Петракова Н.В., Фролова М.Г., Перевислов С.Н., Каргин Ю.Ф. // Неорганические материалы. 2022. Т. 58. № 8. С. 908-916. Переводная версия статьи: Kim K. A., Lysenkov A. S., Fedorov S. V., Petrakova N. V., Frolova M. G., Perevislov S. N., Kargin Y. F. Effect of CaO–

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (48: 52 wt%) sintering aids on the phase composition and properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-based ceramics //Inorganic Materials. 2022. P. 58. №. 8. P. 877-885.

4) **Kim K.A.** Rheological properties of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> with sintering additive CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders / Kim K.A., Lysenkov A.S., Titov D.D., Gumennikova E.A., Frolova M.G., Lemeshev D.O., Kargin Y.F. //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. IOP Publishing, 2020. V. 848. №. 1. P. 012032.

*Соискателем изучено влияние порошка спекающей добавки алюминатов кальция на реологические свойства порошка нитрида кремния. Показано, что введение 10 мас.% порошка алюминатов кальция с размерами частиц 1–10 мкм в порошок нитрида кремния приводит к снижению коэффициента сжимаемости с 7,7 мПа<sup>-1</sup> до 5,4 мПа<sup>-1</sup>.*

На автореферат диссертационной работы Кима К.А. поступило 5 **отзывов**. Все отзывы положительные, однако содержат вопросы, замечания и рекомендации:

1) **Отзыв** декана факультета технологий неорганических веществ и высокотемпературных материалов «Российского химико-технологического университета имени Д.И. Менделеева» к.т.н. Лемешева Д.О. содержит следующие вопросы и замечания:

– В тексте автореферата указано, что при проведении дилатометрического анализа максимальная скорость усадки наблюдалось при ~1550 °С независимо от содержания алюминатов кальция. При температуре близкой к 1650 °С заметно замедление усадки, свидетельствующей о завершении спекания. На основании этих результатов автор выбрал диапазон температур обжига 1550- 1650 °С и указал, что данный интервал позволит определить влияние температуры обжига на свойства керамики и образование тех или иных фаз. Однако, при температурах ниже 1550 °С также образуются различные фазы, но пояснений почему эти фазы (хотя они тоже могут влиять на свойства керамики) автора не интересуют и в автореферате не приведены.

– Автор справедливо указывает, что увеличение концентрации спекающих добавок в керамике на основе нитрида кремния способствуют более интенсивному  $\alpha \rightarrow \beta$  превращению, но после этого приводит результаты экспериментов с содержанием добавки 30 и 40 мас. %, в которых образование  $\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$  вообще не зафиксировано и, к сожалению, не дает объяснение этому явлению.

2) **Отзыв** начальника сектора научно-исследовательской лаборатории разработки материалов на основе тугоплавких оксидов и технологии изготовления из них радиопрозрачных обтекателей, к.т.н. Куликовой Г.И. и инженера-технолога к.т.н. Северенковой В.В. Государственного научного центра РФ АО «Обнинское научно-производственное предприятие «Технология» им. А.Г. Ромашина» содержит следующие вопросы и замечания:

– Для получения керамических композитов  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ca-}\alpha\text{-SiAlON-TiN}$  порошковые заготовки обжигали в интервале температур 1650-1700 °С. Чем обоснован выбор данного интервала?

– В автореферате указана перспектива применения разработанных композитов в ряде объектов, однако примеров апробации этих материалов в конкретных изделиях не приводится.

3) **Отзыв** ведущего научного сотрудника Института структурной макрокинетики и проблем материаловедения им А.Г. Мержанова Российской академии наук (ИСМАН), д.т.н. Загоржевского В.В., содержит следующее замечание:

– Чем обусловлено образование фазы алюмосиликата кальция  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$  в композите  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiAlON-TiN}$ ?

– В автореферате изложены численные результаты изучения теплопроводности и удельного электросопротивления композитов, содержащих TiN, однако общие графики зависимостей в тексте отсутствуют.

– В четвертой главе написано, что содержание порошка титана в смесях составляло 5–50 масс. % от массы порошков нитрида кремния и спекающей добавки. Непонятно, каково содержание порошка титана от общей массы спекаемой смеси?

– В автореферате автор не раскрывает, каким образом происходит азотирование титана в компакте, при получении композита  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ca-}\alpha\text{-SiAlON-TiN}$ , во время горячего прессования таблетки с учетом достаточно высокой относительной плотности спеченных образцов?

– На стр. 19 автореферата несоответствие в единицах измерения. Написано: «По мере увеличения объемной доли нитрида титана в композите с 3,8 до 50,4 масс. %...». Непонятно, объемных или массовых процентов? В выводах п. 8 написано с 3,8 до 50,4 об.%

4) **Отзыв** начальника лаборатории технической керамики НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ КМ «Прометей», д.т.н. Перевислова С.Н. содержит следующие вопросы:

– Диссертант не поясняет, почему плотность и трещиностойкость материала, спеченного методом горячего прессования при  $1650\text{ }^\circ\text{C}$  при увеличении содержания алюминатов кальция уменьшается и зачем тогда вводить в материал добавки в количестве более 5-10 мас. %?

– Хотелось бы, что бы автор более подробно написал почему термообработка композитов  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$ , полученных при  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ , способствует повышению механических свойств и почему эта зависимость не прослеживается у материалов, спеченных при других температурах?

– Почему автором в работе не предлагается использование полученных материалов в качестве электропроводящих изделий?

5) **Отзыв** доцента кафедры химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-

Петербургский государственный технологический ИНСТИТУТ (технический университет)», к.т.н. Вихмана С.В. содержит следующие вопросы:

– Следовало бы провести более глубокий анализ влияния условий синтеза на механические свойства композитов.

– Какова возможность масштабирования полученных результатов для промышленного применения?

**В дискуссии по диссертационной работе приняли участие:** академик РАН, д.х.н. Бузник В.М.(ВИАМ); академик РАН, д.х.н. Солнцев К.А. (научный руководитель ИМЕТ РАН); д.т.н. Красный Б.Л. (генеральный директор ООО «НТЦ Бакор»); к.т.н. Бендовский Е.Б.; д.х.н. Кецко В.А. (ИОНХ РАН); д.ф.-м.н. Белоусов В.А. (ИМЕТ РАН); д.х.н. Падалко А.Г. (ИМЕТ РАН); д.х.н. Казин П.Е. (МГУ им. М.В. Ломоносова); д.х.н. Беляков А.В. (РХТУ им. Д.И. Менделеева).

**Диссертационный совет отмечает,** что на основании выполненных соискателем исследований:

– **исследовано** образование керамических композитов на основе Ca- $\alpha$ -SiAlON методом горячего прессования в атмосфере азота в интервале температур 1550–1650 °С при взаимодействии  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> и легкоплавкой спекающей добавки алюминатов кальция эвтектического состава 49% CaO:51% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> без азот содержащих компонентов.

– **установлено,** что значения относительной плотности и механических свойств композитов Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Ca- $\alpha$ -SiAlON зависят от количества спекающей добавки и образования стеклообразной межзёренной фазы, для перекристаллизации которой в Ca- $\alpha$ -SiAlON необходима дополнительная температурная обработка при 1600 °С в атмосфере азота.

– **разработан** способ получения электропроводящих керамических композитов Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Ca- $\alpha$ -SiAlON-TiN с применением оксидной эвтектической спекающей добавки алюминатов кальция и титанового порошка;



– **получены** керамические композиты  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ca-}\alpha\text{-SiAlON-TiN}$  при температурах 1650–1700°C методом горячего прессования и изучено влияние исходного титанового порошка (5-50 мас.%) на образование проводящей фазы TiN, механические свойства, теплопроводность и электропроводность композитов.

**Теоретическая значимость обоснована тем, что:**

–**установлено**, что реакции взаимодействия  $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$  и оксидной добавки алюминатов кальция эвтектического состава 49% CaO:51%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  без азот содержащих компонентов в атмосфере азота сопровождается окислительно-восстановительными реакциями с частичным азотированием оксида алюминия, способствующего образованию Ca- $\alpha$ -SiAlON обогащенного азотом.

– **установлено**, что перколяционный переход от диэлектрических к проводящим керамическим композитам  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ca-}\alpha\text{-SiAlON-TiN}$  достигается при содержании TiN 26,5 об. %; при этом удельное электросопротивление композита составляет 1,79 мОм·см, а увеличение содержания TiN в композитах с 3,8 до 50,4 об. % приводит к снижению коэффициента теплопроводности при 25 °С с  $23,4\pm 1,1$  до  $13,2\pm 0,7$  Вт/м·К.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что:**

– **получены** керамические материалы  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$  с применением спекающей добавки в системе CaO– $\text{Al}_2\text{O}_3$  с эвтектическим соотношением оксидов (патент RU 2734682 «Способ изготовления керамики из нитрида кремния с легкоплавкой спекающей добавкой алюмината кальция»).

– **разработан** способ получения электропроводящих керамических композитов состава  $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ca-}\alpha\text{-SiAlON-TiN}$  с использованием низкотемпературной спекающей добавки алюминатов кальция и титанового

порошка (патент на изобретение RU 2784667 «Способ получения керамического композита на основе нитрид кремния-нитрид титана»).

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:**

– результаты исследований получены на современном и сертифицированном оборудовании с использованием стандартизированных методик вычислений и обработки исходной информации.

**Личный вклад соискателя** состоит в том, что:

– результаты экспериментов, вошедшие в диссертационную работу, получены лично автором или при непосредственном участии автора. Обработка и интерпретация результатов исследований осуществлялась автором при участии соавторов публикаций;

– материалы, изложенные в диссертационной работе, представлены в докладах на конференциях: III Международная научная конференция «Наука будущего–наука молодых» 2018 г., Междисциплинарный научный форум с международным участием «Новые материалы и перспективные технологии» 2019, 2020 г., VII Всероссийский молодежный форум «Наука будущего – наука молодых» 2022 г., Российская ежегодная конференция молодых научных сотрудников и аспирантов «Физико-химия и технология неорганических материалов» Москва, ИМЕТ РАН, 2019, 2020, 2021, 2022, 2023 г.

**Диссертационный совет констатирует**, что диссертация Кима К.А. является законченной научно-квалификационной работой, направленной на решение важной научно-технической и практической задачи — получение композитных материалов на основе  $\alpha$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, Ca- $\alpha$ -SiAlON и TiN с использованием эвтектической добавки алюминатов кальция. По своему содержанию диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

На заседании 03.10.2024 г. диссертационный совет 24.1.078.04 пришел к выводу о том, что диссертация Кима К.А. по своей актуальности и практической значимости соответствует требованиям, установленным «Положением о порядке присуждения ученых степеней», утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842 (с изменениями и дополнениями в актуальной редакции), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, а ее автор, Ким Константин Александрович, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.14. – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

При проведении тайного голосования диссертационный совет в количестве 16 человек, из них 8 докторов наук по научной специальности 2.6.14 и технической отрасли наук, участвовавших в заседании, из 19 человек, входящих в состав совета, проголосовали: за присуждение ученой степени - 16, против присуждения ученой степени - 0, недействительных бюллетеней - 0.

Председатель

диссертационного совета 24.1.078.04,  
академик РАН, д.х.н.

К.А. Солнцев

Ученый секретарь

диссертационного совета 24.1.078.04,  
к.г.-м.н.

С.Н. Ивичева

03.10.2024 г.

Подписи академика РАН, д.х.н. К.А. Солнцева и к.г.-м.н. С.Н. Ивичевой заверяю,  
Ученый секретарь ИМЕТ РАН,  
к.т.н.



О.Н. Фомина