

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Кима Константина Александровича

на тему: «Синтез и свойства композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiAlON}$ и $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiAlON-TiN}$ »,
представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук
по специальности 2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

Актуальность темы диссертации определяется тем, что одной из важнейших задач современного материаловедения является разработка материалов, которые могут быть эксплуатируемы в условиях воздействия высоких температур, динамических нагрузок и агрессивных сред. Такие материалы перспективны для применения в авиационной и космической технике, атомной, автомобильной и других отраслях промышленности. Большой интерес в этом отношении представляют керамические материалы на основе нитрида кремния, которые характеризуется высокой окислительной стойкостью и термостойкостью, стойкостью к воздействию агрессивных сред. Однако получение данных материалов связано с рядом технологических сложностей. Поскольку нитрид кремния является высококовалентным соединением, его спекание реализуется при высоких температурах, при которых происходит его одновременная диссоциация. В связи с этим актуальным является поиск новых видов спекающих добавок, обеспечивающих одновременно снижение температур спекания при сохранении высокого уровня рабочих температур и физико-механических свойств материала. Наиболее перспективными являются спекающие добавки, способные к образованию твердых растворов на основе нитрида кремния со структурой соответствующего сиалона (SiAlON). Другим ограничивающим фактором широкого применения керамики на основе нитрида кремния является сложность ее механической обработки, обусловленная высокой твердостью. Актуальным является введение добавок проводящих фаз в керамику, обеспечивающих возможность ее обработки методом электроэрозионной резки. В качестве таких добавок большой интерес представляет использование нитрида титана.

Таким образом, выбранная тема диссертации является актуальной для решения задач, направленных на разработку новых высокотемпературных материалов и энергоэффективных технологий их получения, а

представленные результаты носят прикладной характер и могут быть использованы при разработке и производстве востребованных изделий.

Диссертация Кима К.А. состоит из введения, четырёх глав, выводов, списка литературных источников и приложений. Сформулированы цель, задачи и защищаемые положения, которые согласуются с представленными выводами. Работа оформлена в соответствии с требованиями ГОСТ Р 7.0.11-2011 и содержит все необходимые элементы научного исследования, сам текст понятен и изложен в научном стиле.

Во введении диссертантом представлено обоснование выбранной темы диссертации, отмечено состояние современной технологии керамики нитрида кремния и направления исследований, что достаточно четко отражает актуальность диссертационной работы. Сформулированы цель и задачи, научная новизна, практическая значимость, степень разработанности и 4 пункта положений, выносимых на защиту, которые согласуются с целью работы. В качестве апробации результатов работы приведен список российских и международных конференций.

Основная часть диссертации состоит из четырех глав.

В первой главе сообщается об актуальном состоянии научных исследований, посвященных теме диссертации. Представлен аналитический обзор литературы, в котором подробно описаны свойства нитрида кремния, технологические процессы получения и области применения керамики на его основе. Описаны свойства используемых спекающих добавок и соединений SiAlON (сиалон). Представлены литературные данные в области керамических электропроводящих композитов на основе $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-TiN}$.

Во второй главе автор приводит описание используемого оборудования для получения образцов керамики и методы исследования физико-механических свойств (микротвёрдость по Виккерсу, трещиностойкость, плотность), фазового состава, микроструктуры (методами СЭМ и ПЭМ), процесса спекания (методом дилатометрии), термических свойств (окислительная стойкость, термический коэффициент линейного расширения, теплопроводность) и удельного электросопротивления. В главе содержатся основные характеристики используемых материалов и реагентов.

Диссертантом выбраны современные методы исследований, которые позволили сформировать представления о физико-химических и структурных процессах при получении материалов на основе $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$ и $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ca-}\alpha\text{-SiAlON-TiN}$, а также о влиянии спекающих и

модифицирующих добавок на физико-механические, термические свойства и электропроводность получаемой керамики.

В третьей главе представлено описание технологии получения композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$ и результаты изучения их свойств. В главе содержится широкий перечень исследований, включающий исследование взаимодействия нитрида кремния с расплавом добавки алюминатов кальция, изучение влияния содержания алюминатов кальция на процесс спекания, фазовый состав композитов и образование фазы $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$. Данные рентгенофазового анализа подкрепляются комплексным исследованием методом ПЭМ, который включает карты распределения элементов, картины электронной дифракции и изображения ПЭМ высокого разрешения. Полученные результаты согласуются между собой. Автор приводит корреляцию между микроструктурой и механическими свойствами исследуемых композитов и научно обоснованное исследование кристаллизации остаточной стеклообразной фазы в фазу $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$ методом дополнительного отжига.

Четвёртая глава посвящена получению и изучению свойств электропроводящих композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ca-}\alpha\text{-SiAlON-TiN}$. Глава содержит описание исходных смесей порошков и технологии получения электропроводящих композитов. Автор приводит результаты рентгенофазового анализа, изучения микроструктуры композитов методом СЭМ, результаты исследований физико-механических свойств (плотность, микротвердость по Виккерсу), удельного электросопротивления и теплопроводности в диапазоне температур (-100–350) °С. На основании проведенных экспериментов и полученных данных автором выявлены научно обоснованные зависимости свойств и фазового состава композитов от концентрации исходных компонентов и температуры обжига.

В диссертационной работе автором сформулированы **выводы** по результатам исследований, главным образом отражающие суть проделанной работы и согласующиеся со всеми выдвигаемыми положениями.

Приложения содержат сведения о патентах РФ по результатам представленной работы.

Научная новизна результатов диссертационной работы заключается в том, что исследовано образование керамических композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$ методом горячего прессования в интервале температур 1550-1600 °С при взаимодействии $\alpha\text{-Si}_3\text{N}_4$ и легкоплавкой спекающей добавки

алюминатов кальция эвтектического состава без азот-содержащих компонентов. Выявлены закономерности влияния содержания легкоплавкой спекающей добавки и температуры горячего прессования на фазовый состав структуру и свойства материалов. Установлено, что с увеличением спекающей добавки и температуры обжига в композитах изменяется соотношение $\alpha/\beta\text{-Si}_3\text{N}_4$ и возрастает содержание фазы $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$, образование которой обусловлено окислительно-восстановительными реакциями с частичным азотированием оксида алюминия. Показано, что с ростом содержания спекающей добавки наблюдается снижение механических свойств композитов, в то время как окислительная стойкость возрастает, что обусловлено образованием остаточной межзеренной стеклофазы. При этом дополнительная термообработка при 1600 °С в течение 2 ч обеспечивает перекристаллизацию остаточной стеклофазы в $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$, что способствует повышению механических свойств на 5-10 %. Показано, что наиболее высокими механическими свойствами характеризуются композиты с содержанием спекающей добавки 5 и 10 масс.%. Для композита с содержанием добавки 10 масс.% изучено влияние введения титана в количестве 5-50 масс. % на фазовый состав, структуру и свойства. Установлено, что независимо от содержания титана формирование электропроводящих композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ca-}\alpha\text{-SiAlON-TiN}$ происходит при последовательном азотировании титана в полном объеме с последующим жидкофазным спеканием смесей с образованием $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$.

Практическая значимость заключается в получении керамических композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$ с применением оксидной эвтектической спекающей добавки алюминатов кальция методом горячего прессования в интервале температур 1550-1600 °С. Преимущество предложенного метода обуславливается относительной доступностью исходных реагентов добавки (CaCO_3 и Al(OH)_3) по сравнению с азотсодержащими спекающими добавками, такими как AlN и Ca_3N_2 , применяемыми при синтезе $\text{Ca-}\alpha\text{-SiAlON}$. Кроме того, использование эвтектических соединений способствует более равномерному распределению оксидного расплава по всему объему порошка при спекании. Полученные материалы характеризуются высокими значениями относительной плотности (до 97,8 %), микротвердости (до $23,28 \pm 0,6$ ГПа), трещиностойкости и стойкостью к окислению до 1300 °С. Свойства разработанных материалов не

уступают аналогам, получаемым методом горячего прессования при более высоких температурах.

Разработан способ получения электропроводящих композитов Si_3N_4 -Ca- α -SiAlON-TiN с использованием спекающей добавки алюминатов кальция и порошка титана. Полученные композиты характеризуются низким удельным электросопротивлением до 1,79 мОм·см, что представляет практический интерес для получения изделий сложной формы из них с применением метода электроэрозионной резки.

Результаты работы имеют практическую значимость, поскольку разработанные материалы перспективны для применения в различных отраслях промышленности, включая машиностроение, авиационную, космическую, атомную промышленность и энергетику.

По результатам проведенных работ оформлены три патента РФ: RU 2734682 «Способ изготовления керамики из нитрида кремния с легкоплавкой спекающей добавкой алюмината кальция», RU 2784667 «Способ получения керамического композита на основе нитрид кремния-нитрид титана», RU 2697987 «Способ изготовления керамики на основе композита нитрид кремния – нитрид титана».

Значимость для науки и производства результатов, представленных в диссертационной работе, заключается в выявлении закономерностей влияния спекающей добавки алюмината кальция и модифицирующей добавки нитрида титана в широких диапазонах на фазовый состав, спекание, структуру и комплекс физико-механических и термических свойств керамики на основе нитрида кремния и получении композитов Si_3N_4 -Ca- α -SiAlON и Si_3N_4 -Ca- α -SiAlON-TiN. Введение спекающей добавки приводит к снижению температуры спекания материалов, а нитрида титана способствует повышению электропроводности, что повышает технологичность и энергоэффективность изготовления тугоплавкой высокотвердой нитридокремниевой керамики. Полученные результаты исследований и выявленные закономерности могут быть использованы при разработке новых материалов, перспективных для изготовления теплонагруженных деталей, эксплуатируемых в условиях воздействия динамических нагрузок и агрессивных сред для машиностроения, авиационной, космической, атомной промышленности и энергетики.

Достоверность результатов и обоснованность выводов подтверждается согласованием полученных закономерностей с основными

теоретическими положениями и литературными данными, применением современного оборудования, методов исследований и математической статистики для обработки результатов экспериментов.

Основные 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. Материалы исследования неоднократно докладывались на профильных международных и российских конференциях. Автореферат и перечень публикаций в полной мере отражают основное содержание диссертации.

Однако к содержанию диссертационной работы и представлению результатов имеются следующие **замечания**:

1. Диссертант проводил определение плотности и открытой пористости методом гидростатического взвешивания. Насыщение дистиллированной водой осуществлялось методом кипячения в течение 30 минут. Согласно принятым методикам, например ГОСТ 473.4-81, насыщение водой керамических образцов при определении кажущейся плотности и кажущейся пористости проводят в течение 1 часа.

2. В разделе 3.2.6 приводятся результаты изучения относительной плотности материалов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ca-a-SiAlON}$ в зависимости от содержания спекающей добавки. Однако не указано, какое значение истинной плотности исследуемых материалов было использовано для определения относительной плотности. Не ясно, учитывался ли вклад плотности спекающей добавки в истинную плотность композита. При этом указано, что с увеличением содержания спекающей добавки относительная плотность снижается. Не ясно, это обусловлено тем, что при расчетах для всех образцов в качестве истинной плотности принималась плотность нитрида кремния или увеличением остаточной пористости с ростом содержания спекающей добавки, что противоречит результатам исследования усадки образцов. Предполагается, что корректнее было бы указывать результаты определения кажущейся плотности и открытой пористости образцов, как это приводится для материалов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ca-a-SiAlON-TiN}$.

3. Чем обусловлено увеличение усадки образцов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ca-a-SiAlON}$ после 1300 °С с увеличением содержания спекающей добавки на дилатометрических кривых при определении ТКЛР – наличием остаточной пористости и «доспеканием» образцов. Возможно, после

1300 °С наблюдается не усадка образцов, а размягчение остаточной стеклофазы и соответствующая деформация, что согласуется с температурой эвтектики выбранной спекающей добавки?

4. На рисунках 26Б, 27Б, 28Б отсутствуют названия осей «у».

5. По тексту диссертации некоторые рисунки приводятся до их описания. Представляется, что более корректно было бы приводить ссылку на рисунок и его описание, а за тем сам рисунок.

6. Поскольку одной из основных целей введения добавки нитрида титана являлось обеспечения механической обработки композитов методом электроэрозионной резки, косвенным подтверждением чего является изучение электропроводности, интересным было бы дополнить работу исследованием влияния содержания TiN на способность керамики к данному виду обработки.

7. Чем может быть обусловлено присутствие в материале $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ca-a-SiAlON-TiN}$ следов фазы $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$, в то время, как для образцов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-Ca-a-SiAlON}$, содержащих аналогичное количество спекающей добавки (10 %) данной фазы не обнаружено?

Указанные замечания не снижают общей положительной оценки диссертационного исследования Кима К.А. Считаю диссертацию качественной научно-квалификационной работой. Диссертант в достаточной мере освоил основные методы работы в области разработки и исследований керамических материалов, в том числе композиционных. Проведенные исследования и полученные результаты отличаются как научной новизной, так и практической значимостью и имеют несомненный прикладной интерес, который может и должен быть реализован.

Заключение

Диссертационная работа Кима Константина Александровича на тему «Синтез и свойства композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiAlON}$ и $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiAlON-TiN}$ » является завершенной научно-квалификационной работой и соответствует паспорту специальности 2.6.14 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов». Представленная работа вносит существенный вклад в развитие керамического материаловедения и заслуживает положительной оценки.

Считаю, что по своей актуальности, научной новизне, теоретический и практической значимости, достоверности результатов и обоснованности выводов диссертация «Синтез и свойства композитов $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-SiAlON}$ и $\text{Si}_3\text{N}_4\text{-$

SiAlON–TiN» удовлетворяет всем требованиям пп.9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации», предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842, а ее автор Ким Константин Александрович заслуживает присуждения ему учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.14 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Официальный оппонент:

Начальник научно-исследовательского
отделения НИЦ «Курчатовский
институт» - ВИАМ, кандидат
технических наук

Чайникова Анна
Сергеевна



(подпись)

Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ)

Адрес: 105005 г. Москва, ул. Радио, д.17

E-mail: chainikova@viam.ru

Телефон: 8-499-263-85-04

Подпись Чайниковой Анны Сергеевны подтверждаю
Ученый секретарь «Ученые России»
к.т.н., доцент



Свириденко
Данила Сергеевич