

ОТЗЫВ

официального оппонента Иванова Дмитрия Алексеевича на диссертационную работу **Корнюшина Максима Витальевича** на тему **«Структура и свойства оксидной керамики, изготовленной методом холодного спекания»**, представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17 - «Материаловедение» (технические науки).

Актуальность темы диссертации

Тема диссертационной работы является, несомненно, актуальной.

Актуальность работы определяется тем, что в настоящее время активно ведется поиск и разработка новых методов спекания порошковых композиций для получения различных материалов, в том числе и оксидной керамики, обеспечивающих существенное снижение температуры спекания. Среди этих методов можно выделить горячее прессование, микроволновое спекание, искровое плазменное спекание, а также спекание с использованием жидкой фазы (жидкофазное спекание), образующейся за счет использования легкоплавких силикатных добавок и многокомпонентных легкоплавких эвтектик. Эти методы позволяют понизить температурный интервал спекания до 1200 – 1500 °С.

Анализ литературных данных показывает, что дальнейшее понижение температурного порога спекания керамики может быть связано с использованием так называемого «холодного спекания», которое реализуется при совмещенном воздействии на исходный порошковый материал высокого давления при одноосном прессовании (до 500 МПа), температуры (300–450 °С) и острого водяного пара в состоянии сверхкритического водного флюида.

Очевидно, что значительное снижение температуры спекания оксидной керамики, достигаемое при разрабатываемом диссертантом виде спекания, позволит, помимо уменьшения энергозатрат на данный процесс, существенно снизить рекристаллизацию, обеспечивая мелкозернистую структуру спеченного материала, в которой размеры зерен принадлежат наноразмерному диапазону. В свою очередь, это сулит повышение физико-механических и функциональных свойств получаемых керамических материалов.

Кроме того, можно определенно утверждать, что при должной отработке рассматриваемого процесса «холодного спекания» и его аппаратного оформления (использование высоко коррозионностойкого

материала пресс-формы, инертного к острому водяному пару, и конструкции пресс-формы, обеспечивающей регулируемую степень ее герметизации) данный процесс можно рассматривать как перспективный для штучного и мелкосерийного производства малогабаритных и мелких керамических изделий простой геометрической формы.

Оценка содержания диссертации, научной новизны и практической значимости

Содержание работы

Результаты экспериментальных исследований получены с использованием современных методов исследования состава, структуры и свойств материалов, с применением лабораторного и испытательного оборудования, обеспечивающего высокую степень воспроизводимости результатов. Научные положения и рекомендации обоснованы в достаточной степени.

Исследование исходных порошков и керамики, изготовленной методом «холодного спекания», проводили с помощью рентгенофазового анализа, энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, термогравиметрического анализа, сканирующей электронной микроскопии и лазерной дифрактометрии.

Все эксперименты и измерения свойств образцов проводили на современном оборудовании с использованием лицензионного программного обеспечения в соответствии с требованиями научно-технической и нормативной документации, действующей на территории Российской Федерации (ГОСТ и ISO).

Диссертантом проведена значительная экспериментальная работа, в результате которой методом «холодного спекания» были получены три вида керамических материалов:

- высокоплотная керамика из ZnO получена при давлении 395 МПа и температуре 244 °С, при изотермической выдержке – 60 мин (керамика может быть перспективна для использования в качестве изделий полупроводниковой техники);

- керамика из $BaTiO_3$, получена при температуре 300 °С и давлении 220 МПа, при изотермической выдержке 60 мин (керамика может быть

перспективна для использования при производстве высокочастотных конденсаторов);

- высокоэнтропийная керамика составов $(\text{MnFeCoNiCu})_3\text{O}_4$ и $(\text{MnFeCoNiZn})_3\text{O}_4$ получена при температуре 250-300 °С и давлении 315 МПа, при изотермической выдержке 30-60 мин (керамика может быть перспективна для изготовления полупроводниковых изделий и устройств спинтроники).

Научная новизна

Научная новизна работы, сформулированная диссертантом, представлена корректно и заключается в следующем:

- Установлено сходство механизмов процессов, происходящих при гидротермальной обработке порошков оксидов в автоклаве в присутствии активирующей добавки, и процессов формирования структуры керамики из тех же порошков с добавками путем холодного спекания. В этих условиях происходит частичное растворение вещества частиц на участках их поверхности с повышенным химическим потенциалом, его массоперенос и осаждение на участках с пониженным химическим потенциалом. Активирующие добавки в обоих процессах изменяют pH среды, что способствует растворению вещества;
- Впервые установлена зависимость изменения среднего размера зерен и относительной плотности керамики из ZnO от действия трех факторов: природы активирующей добавки, способа введения добавки и уплотнения зазора прессформы при неизменных режимах холодного спекания (температура, давление, продолжительность изотермической выдержки);
- Впервые выявлено влияние уплотнения зазора пресс-формы на микроструктуру и относительную диэлектрическую проницаемость керамики из BaTiO_3 , изготовленной холодным спеканием;
- Установлено влияние природы активирующей добавки и режимов холодного спекания на относительную плотность, фазовый состав и магнитные свойства высокоэнтропийной керамики из $(\text{MnFeCoNiCu})_3\text{O}_4$ и $(\text{MnFeCoNiZn})_3\text{O}_4$.

Практическая значимость

- Получены данные по гидротермальной обработке порошка ZnO , которые позволили обнаружить эффективную добавку - NH_4Cl для холодного спекания, сдерживающую рост зерен и обеспечивающую формирование керамики с относительной плотностью до 99,0 % и средним размером зерен 0,80 мкм, что в 1,5–2 раза меньше, чем при использовании добавки - $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$;
- Предложена методика уплотнения зазора пресс-формы тефлоновыми кольцами для реализации холодного спекания с использованием активирующих добавок, вводимых путем пропитки, что обеспечивает формирование структуры керамики из ZnO с высокой относительной плотностью от 95,0 % до 99,0 % и средним размером зерен 0,40 мкм при использовании добавки - NH_4Cl и с размером зерен от 1,50 до 2,50 мкм при использовании добавки - $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$;
- Предложена методика уплотнения зазора пресс-формы при холодном спекании двумя медными кольцами, что позволило понизить приложенное давление до 220 МПа, а также использовать в качестве сырья порошок со средним размером частиц 0,58 мкм. Это обеспечило изготовление конденсаторной керамики из BaTiO_3 при температуре 300 °С и 400 °С со средним размером зерен 0,64 мкм, относительной плотностью не менее 90,0 % и с относительной диэлектрической проницаемостью до 2600, измеренную при комнатной температуре при частоте 1 кГц;
- Разработан проект лабораторного технологического регламента на процесс изготовления конденсаторной керамики из BaTiO_3 методом холодного спекания;
- Оработан метод холодного спекания керамики из двух высокоэнтропийных оксидов $(\text{MnFeCoNiCu})_3\text{O}_4$ (Состав А) и $(\text{MnFeCoNiZn})_3\text{O}_4$ (Состав Б) при температуре 250 °С и 300 °С с относительной плотностью спеченного материала до 74,0 %, что является недостижимым при использовании традиционных технологических подходов. Полученные образцы керамики сохраняли фазовый состав и магнитные свойства исходных порошков. Керамика состава А продемонстрировала более высокие величины намагниченности насыщения (M_s) 102,8 кА/м, остаточной намагниченности (M_r) 48,3 кА/м и коэрцитивной силы (H_c) 29,1 кА/м, в сравнении с керамикой состава Б (M_s - 30,7 кА/м, M_r - 4,1 кА/м, H_c - 5,2 кА/м).

Достоверность результатов

Достоверность результатов и выводов диссертации обеспечена использованием современных методов исследования, поверенного высокоточного современного оборудования и подтверждается воспроизводимостью полученных экспериментальных данных.

Интерпретация полученных экспериментальных зависимостей и трактовка предложенных теоретических положений не противоречат классическим научным представлениям, принятым в материаловедении и технологии керамических материалов.

Замечания по работе:

1. Термин «холодное спекание» не отражает физико-химической сути данного процесса и является, скорее всего, зарубежным рекламным брендом, к сожалению, укореняющимся в научно-технической периодике. Очевидно, что этот процесс требует термической активации (нагрева до 300-450 °С) при совместном воздействии водяного пара в состоянии сверхкритического водного флюида и давления до 500 МПа. Поэтому такой вид спекания целесообразно называть *гидротермальным*, а в случае использования водорастворимых активаторов спекания – *реакционно-гидротермальным*. Такое название будет адекватно отражать сущность данного процесса.

2. При формулировке первого положения научной новизны декларируется лишь общий термодинамический принцип, согласно которому массоперенос реализуется по механизму «растворение-осаждение» вследствие устранения градиента химического потенциала от участков частиц с повышенным химическим потенциалом к участкам с пониженным химическим потенциалом. Этот принцип может быть отнесен к любой аналогичной спекаемой системе.

В данном случае, по-видимому, следовало дать описание массопереноса применительно к каждому конкретному виду спекаемой керамики, исходя из того, что перегретый водяной пар в состоянии сверхкритического водного флюида растворяет прекурсор с образованием среды с определенным показателем pH, с конкретным химическим составом растворенного продукта и его предельной концентрацией, при которой происходит осаждение из раствора данного продукта и его последующая дегидратация.

3. Хочется также обратить внимание на следующий технологический аспект, не обсуждавшийся в данной работе. В составе сверхкритического водного флюида молекулы пара будут диссоциировать на чрезвычайно реакционно активные атомы водорода и кислорода, в результате чего в реакционном объеме будет возникать окислительно-восстановительная газовая среда. При этом атомарный водород может восстанавливать прекурсор до состояния летучих продуктов – паров металлов или их субоксидов. Далее, в результате взаимодействия этих летучих продуктов с атомарным кислородом будет образовываться кристаллическая оксидная сконденсированная фаза. Таким образом может реализовываться массоперенос по механизму «испарение-конденсация», обеспечивающий синтез кристаллов в структуре материала.

Проводилась ли оценка возможности реализации данного механизма массопереноса при спекании всех видов керамики, представленных в работе?

В данном случае также целесообразно учесть, что косвенным, но достаточно убедительным признаком реализации механизма «испарение-конденсация» будет являться отсутствие усадки спекаемых образцов. Тогда как реализация механизма «растворение-осаждение» будет сопровождаться усадкой образцов вследствие растворения контактных участков между частицами порошка прекурсора. Однако, к сожалению, данные по усадке образцов в работе не приводятся и не обсуждаются.

К тому же, если имеет место усадка при реализации механизма «растворение-осаждение», то внешнее приложенное давление будет препятствовать сжатию спекаемого образца, что неминуемо будет приводить к возникновению внутренних напряжений и появлению трещиноподобных дефектов. Этот вопрос также не обсуждался в работе.

4. Заметным недостатком проведенного исследования является отсутствие показателей механических свойств керамических материалов, полученных данным методом спекания (прочности при сжатии, при изгибе, трещиностойкости по параметру K_{Ic}). Это делает невозможным сравнение этих показателей с прочностными характеристиками керамических материалов аналогичного состава и структуры, полученных традиционным методом спекания. Кроме того, отсутствие прочностных характеристик делает невозможным оценку перспективы применения разработанных материалов в качестве элементов конструкций в различных устройствах.

Можно ли предположить, что этот недостаток связан с невозможностью изготовления на данном этапе разработки стандартных образцов для механических испытаний в виде балочек и цилиндров?

А также, можно ли привести механические свойства для «холодноспеченных» керамик из литературных источников?

5. В работе значительное место отводится обсуждению вопроса о герметизации пресс-формы прокладками из меди или тефлона в различном количестве. Из этого обсуждения можно понять, что нужна такая конструкция пресс-формы, которая могла бы обеспечить регулируемую степень герметизации: на начальной стадии спекания необходима высокая степень герметизации во избежание стравливания водяного пара, как реагента, обеспечивающего массоперенос по определенному механизму, а на заключительной стадии необходимо снижение степени герметизации для отвода паров, образующихся вследствие дегидратации, из реакционного объема через зазоры между матрицей и пуансонами. Это весьма важный аспект данной технологии, определяющий свойства спеченного материала.

Каковы перспективы создания такой универсальной конструкции пресс-формы с регулируемой степенью герметизации при проведении данного процесса спекания? Например, возможна ли начальная тугая конусная посадка пуансона в матрицу, обеспечивающая герметичность, а затем некоторый отвод пуансона, создающий заданный зазор?

6. Следует также обсудить следующий вопрос. Известно, что качество любой технологии определяется процентом (%) выхода годных образцов в пределах исследуемой партии с однозначной воспроизводимостью свойств от образца к образцу с учетом погрешности измерения этих свойств.

В связи с этим важно знать, по каким внешним признакам «холодноспеченные» образцы признавались годными, либо отбраковывались после извлечения из пресс-формы: сохранение/нарушение геометрической формы образца, отсутствие/наличие поверхностных трещиноподобных дефектов, целостность/выкрашивание кромки образцов, отсутствие/наличие цветов побежалости на их поверхности? Каков % выхода годных образцов по указанным признакам для каждого вида керамических материалов, разработанных в рамках данной работы?

7. В диссертационной работе представлены фотографии спеченных керамических образцов (в виде тонких дисков диаметром 10-12 мм) из оксида цинка (с.108, рис.67), титаната бария (с.124, рис.77) и на основе высокоэнтропийного состава (с.130, рис.80). Простой визуальный осмотр образцов из оксида цинка и титаната бария фиксирует наличие сильно изломанной кромки, разрушающейся, по-видимому, из-за частичного припекания образца к пуансонам и к матрице. Кроме того, для этих образцов характерно наличие цветов побежалости от контакта с возникающей оксидной пленкой на металлических пуансонах.

Можно ли избежать разрушения кромки образцов при их извлечении из пресс-формы за счет применения каких-либо технологических приемов (например, применение силиконовой или иной смазки, использование тефлонового покрытия на поверхности пуансонов и на внутренней поверхности матрицы)? Какие еще возможны технологические приемы в данном случае?

А также, если не удастся избежать образования цветов побежалости, то для их удаления с поверхности образцов, вероятно, придется использовать механическую обработку алмазным инструментом на плоскошлифовальном станке. Это существенно повысит стоимость получаемых изделий. Каковы прогнозы по этому поводу?

8. Неоспоримым достоинством данной работы является установление режимов «холодного спекания», обеспечивающих получение образцов в виде тонких дисков для трех видов керамических материалов: ZnO (с относительной плотностью 90 – 99%), $BaTiO_3$ (с относительной плотностью 91 – 96%, с относительной диэлектрической проницаемостью – 2600 при 1 кГц, 20 °С и с тангенсом угла диэлектрических потерь – 0,42) и высокоэнтропийной керамики двух составов - $(MnFeCoNiCu)_3O_4$ и $(MnFeCoNiZn)_3O_4$ (с относительной плотностью 62 – 77%, величиной намагниченности насыщения -30-102 кА/м, остаточной намагниченностью – 41 – 48 кА/м и коэрцитивной силой 5,2 – 28 кА/м). Достигнутый уровень свойств делает перспективным продолжение данной разработки.

Однако следует определиться с возможностью применения полученных материалов в виде конкретных изделий в электротехнической области и для электронной техники.

Например, вызывает определенное сомнение возможность адаптации технологии «холодного спекания» к традиционной технологии конденсаторной керамики на основе BaTiO_3 . Традиционная технология является высокопроизводительной и включает изготовление тонких слоев путем пленочного литья из органосуспензий, наполненных дисперсным порошком из титаната бария, вырубку пленочных заготовок, их металлизацию палладиевой пастой, сборку из них многослойной заготовки-пакета, его прессование и спекание. При этом для обеспечения высоких эксплуатационных свойств требуется использование весьма тонких слоев (20-50 мкм) с допустимым колебанием толщины слоя ± 5 мкм, что контролируется специальными лазерными датчиками.

В состоянии ли технология «холодного спекания» обеспечить получение столь тонких слоев с указанным допуском колебания по толщине?

9. Для проведения процессов спекания всех видов керамик, как указывает диссертант, были выбраны режимы, составы и соответствующие добавки – активаторы спекания, основываясь на известных литературных данных (это указано: для керамики из оксида цинка в гл.3.1, с.83; для керамики из титаната бария в гл.4.1, с.114,116; для высокоэнтропийной керамики в гл. 4.2, с. 126, табл.3 на с.41).

Хотелось бы узнать, в чем заключается оригинальность проделанной экспериментальной работы в части составов используемых прекурсоров и режимов спекания? (возможно, какие-то оригинальные технологические аспекты не были указаны в явном виде).

Этот вопрос был бы неактуален при условии наличия у диссертанта патентов РФ по разрабатываемой тематике.

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки диссертации.

Заключение

В целом представленная диссертация выполнена на высоком научно-техническом уровне и является законченной научно - исследовательской работой.

Она вносит существенный вклад в научно-технологические основы процесса получения керамических материалов функционального назначения.

Результаты диссертационной работы, выносимые на защиту, обсуждены на 6-и российских и международных конференциях, а также опубликованы в 5-и печатных работах в рецензируемых научных журналах с базой цитирования Scopus, включенных в перечень ВАК.

Автореферат полностью отражает содержание диссертации.

По научному уровню, полученным результатам, содержанию и оформлению представленная диссертационная работа удовлетворяет всем требованиям п.п. 9-14 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденном Постановлением правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842, а ее автор Корнюшин М.В. заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17 - «Материаловедение» (технические науки).

Профессор кафедры 1102

«Материаловедение и технология обработки материалов» МАИ, д.т.н., доцент

Иванов Д.А.

23.01.25 Ф.И.О.

Подпись Иванова Дмитрия Алексеевича

удостоверяю: зам. нач. управления
по работе с персоналом МАИ



Иванов М.А.
Ф.И.О.

Иванов Дмитрий Алексеевич

тел.: 8(917) 573-39-97, e-mail: dali_888@mail.ru.

Доктор технических наук, специальность 2.6.5 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы», доцент, профессор кафедры 1102 «Материаловедение и технология обработки материалов» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский авиационный институт (национальный исследовательский университет)»

Адрес: 125993, г. Москва, Волоколамское шоссе, д. 4, А-80, ГСП-3.

Контактный телефон: +7 (499) 158-00-02

Адрес электронной почты: mai@mail.ru

Я, Иванов Дмитрий Алексеевич, даю свое согласие на включение моих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета 24.2.410.02, и их дальнейшую обработку.