

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу **Кияшко Михаила Викторовича** «Закономерности формирования керамики на основе реакционно-связанного карбида кремния при наличии свободного кремния», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 01.04.17 – Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества.

Соответствие диссертации специальности и отрасли науки, по которой она представлена к защите

Содержание диссертации М.В. Кияшко, посвященной экспериментальному и теоретическому изучению физико-химических превращений в условиях высоких температур (реакции окисления карбида кремния, пиролиза бакелитового лака, экзотермической реакции расплава кремния с углеродом при температурах до 1800 °С), соответствует паспорту специальности «01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» (утвержденному приказом Высшей аттестационной комиссии Республики Беларусь от 12 сентября 2018 г. № 201), поскольку полностью соотносится как с формулой специальности («... теоретические и экспериментальные исследования быстропротекающих физико-химических превращений веществ в процессах термического разложения, горения, взрыва, детонации»), так и с областью исследований («Химическая термодинамика: физические механизмы и динамика фазовых и химических превращений, гетерогенные реакции, хемосорбция и механизмы реакций, протекающих на твердых поверхностях») указанной специальности. Выносимые на защиту положения, основные результаты и выводы диссертации, устанавливающие закономерности управления составом, микроструктурой и свойствами карбида кремния в результате физико-химических превращений при термической обработке, в том числе предложенные физико-математические модели процессов реакционной инфильтрации кремниевого расплава и коалесценции частиц карбида кремния, соответствуют отрасли физико-математических наук.

Актуальность темы диссертации

Карбидокремниевая техническая керамика относится к классу материалов, характеризующихся высокой стойкостью к радиационным, химическим, тепловым и механическим воздействиям, что определяет ее широкое применение в областях аэрокосмических разработок, высокоточного приборостроения, оптических приложениях, при создании элементов тепловой и радиационной защиты и других изделий, способных выдерживать агрессивные условия эксплуатации. В отличие от

материалов оксидной керамики, спекание керамики на основе карбида кремния затруднено из-за высокой термической стабильности исходного сырья, а придание спеченным изделиям произвольной формы с помощью механической обработки практически не реализуется из-за высокой твердости карбида кремния.

Технологии получения реакционно-связанного карбида кремния, непрерывно развиваемые на протяжении более 60 лет ведущими научно-исследовательскими организациями и коммерческими производствами в экономически развитых странах мира, позволяют эффективно решать указанные проблемы спекания и формования карбидокремниевой керамики. Неизбежное для данных технологий присутствие свободного кремния в составе получаемой двухкомпонентной керамики в количестве до 40 % ограничивает максимальную температуру ее эксплуатации на уровне ~1400 °С, снижает ее радиационную стойкость, теплопроводность, механическую прочность и модули упругости по сравнению со спеченной керамикой, состоящей из 97 % карбида кремния. Поэтому в технологиях реакционного связывания карбида кремния повышение его доли в получаемой керамике является одним из актуальных направлений современных разработок. Для данной задачи не может существовать универсального решения по причине большого разнообразия применяемых подходов к подбору состава и формованию заготовок, их гранулометрических характеристик, реакционных добавок и способов обработки. Совокупностью этих факторов и других, часто не очевидных параметров, определяются механизмы и характер протекания физико-химических процессов силицирования на заключительной стадии изготовления реакционно-связанного карбида кремния, от которых, в свою очередь, зависят свойства получаемой керамики. Поэтому приобретение знаний о закономерностях протекания основных процессов и изменений в материале на всех стадиях его формирования является не менее актуальной задачей, чем техническая отработка изготовления конкретных керамических изделий.

Поэтому диссертационная работа М. В. Кияшко, направленная на поиск ключевых закономерностей формирования керамики на основе реакционно-связанного карбида кремния, несомненно, является актуальной.

Степень новизны результатов диссертации и научных положений, выносимых на защиту

Основные результаты диссертационной работы, в том числе положенные в основу защищаемых положений, являются новыми, а их совокупность вносит существенный вклад в разработку научных основ создания конкурентоспособных керамических материалов и развития научно-технической базы их производства.

Из числа наиболее важных новых научных результатов диссертационной работы можно выделить следующие:

– установление оптимальных условий и температурно-временного режима процесса термического удаления парафиновой связки из порошковой карбидокремниевой отливки, сопровождающегося протеканием гетерогенной реакции окисления карбида кремния, которые обеспечивают получение SiC-основы с существенно улучшенными характеристиками, что обуславливает эффективность ее использования в последующих технологических операциях получения керамики на основе реакционно-связанного карбида кремния;

– выявление зависимостей, связывающих число циклов науглероживания карбидокремниевой основы с содержанием углерода в композите углерод-карбид кремния, с составом силицированной керамики на основе реакционно-связанного карбида кремния и с ее тепловыми и механическими свойствами;

– разработку физико-математической модели, описывающей процесс реакционной инфильтрации кремниевого расплава в композит углерод-карбид кремния и позволяющей определять характерное время формирования реакционно-связанного карбида кремния в объеме композита в зависимости от его состава и толщины;

– обнаружение повышения проницаемости композита в результате реакционной инфильтрации кремниевого расплава и объяснение данного эффекта изменением структуры капиллярных каналов;

– выявление локальных микронеоднородностей структуры керамики на основе реакционно-связанного карбида кремния, полученной при температурах до 1500 °С, в виде областей со скоплениями субмикронных частиц;

– разработку физико-математической модели процесса коалесценции, позволяющей проводить оценку характерного времени исчезновения локальных микронеоднородностей структуры керамики при ее изготовлении в зависимости от температуры.

Обоснованность и достоверность выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Основные выводы, положения и практические рекомендации диссертации сформулированы исходя из современных представлений об основных физико-химических процессах, протекающих при формировании керамики на основе реакционно-связанного карбида кремния, опираются на результаты измерений с применением современных методик анализа структуры и свойств материалов, а также на теоретические оценки, основанные на фундаментальных законах физики. Достоверность результатов подтверждается также фактом их внедрения в технологический процесс изготовления керамики.

Научная, практическая, экономическая и социальная значимость результатов диссертации с указанием рекомендаций по их использованию

Научная значимость основных результатов и положений диссертации М.В. Кияшко определяется получением новых научно-обоснованных экспериментальных и теоретических зависимостей, описывающих физико-химические процессы формирования реакционно-связанного карбида кремния, включая разработанные физико-математические модели реакционной инфильтрации кремниевого расплава в композит углерод-карбид кремния и коалесценции частиц SiC, позволяющие оценить характерные времена протекания процессов силицирования, что в совокупности вносит существенный вклад в развитие научных основ производства тугоплавких материалов.

Диссертационная работа имеет также высокую практическую значимость, в первую очередь для технологических разработок новых композиционных карбидокремниевых материалов. Установленные зависимости состава, структуры и свойств керамики от параметров ее изготовления, анализ эффективности науглероживания карбидокремниевой основы могут быть использованы для оптимизации технологических процессов изготовления керамических изделий с заданными свойствами, а также для улучшения методов контроля эксплуатационных свойств получаемого продукта. Следует отметить, что результаты, полученные при выполнении диссертационной работы, позволили разработать материал с улучшенным сочетанием свойств для оптических приложений, что подтверждается соответствующим актом внедрения.

Экономическая и социальная значимость результатов диссертации заключается в возможностях повышения качества планирования производственного процесса по изготовлению технической карбидокремниевой керамики, что связано с экономией ресурсов за счет снижения энергозатрат, оптимизации времени эксплуатации оборудования и работы персонала.

Результаты диссертационной работы следует рекомендовать для использования в организациях, занимающихся разработкой технологий формирования карбидокремниевых и тугоплавких материалов, в том числе в Институте тепло- и массообмена имени А.В. Лыкова НАН Беларуси, Институте порошковой металлургии НАН Беларуси, Физико-техническом институте НАН Беларуси, а также в Белорусском национальном техническом университете, в первую очередь при подготовке учебных курсов по современным технологиям получения тугоплавких материалов и определения их свойств.

Опубликованность результатов диссертации в научной печати

Степень опубликованности результатов диссертационной работы М.В. Кияшко полностью соответствует требованиям п. 19 "Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий", предъявляемым к диссертациям, представленным на соискание ученой степени кандидата наук по естественным наукам.

Результаты диссертации опубликованы в научных изданиях, включенных в перечень научных изданий Республики Беларусь для опубликования результатов диссертаций (6 статей), и в зарубежных рецензируемых научных изданиях (4 статьи), в том числе в таких авторитетных научных журналах как «Journal of the European Ceramic Society» и «International Journal of Applied Ceramic Technology». Результаты представлены в сборниках материалов международных научных конференций, на которых они докладывались: International Symposium on Innovation in Materials Processing (Чеджу, Южная Корея, 1–3 ноября 2017 г.); The 15th International Symposium on Novel and Nano Materials (Лиссабон, 1–6 июля 2018 г.); XVI Минский международный форум по тепло- и массообмену (Минск, 16–19 мая 2022 г.).

Соответствие оформления диссертации требованиям ВАК

Диссертационная работа М.В. Кияшко написана ясным научным языком и хорошо читается. Автореферат диссертации информативен и в полной мере отражает ее содержание, защищаемые положения и основные результаты. Оформление диссертации и автореферата соответствует «Инструкции о порядке оформления диссертации, диссертации в виде научного доклада, автореферата диссертации и публикаций по теме диссертации» в редакции, утвержденной постановлением ВАК Республики Беларусь №5 от 22 августа 2022 г. Хотелось бы отметить отсутствие в текстах диссертации и автореферата М.В. Кияшко каких-либо грамматических ошибок, опечаток и стилистических неточностей, а также погрешностей в оформлении иллюстративного материала.

Замечания по диссертации

Несмотря на высокий научный уровень диссертационной работы М.В. Кияшко, по ней все же возникают некоторые вопросы и замечания.

1. Согласно описанию в разделе 2.1 (рисунок 2.1 и текст на странице 42) температура сушки образцов, пропитанных бакелитовым лаком, составляет 160 °С, тогда как на стр. 68 в таблице 3.2 для температуры сушки указано значение 250 °С. С чем связано это различие?

2. На рисунке 3.6 (стр. 69) приведены результаты расчета полной пористости карбидокремниевых образцов, но не указано, для какой температуры сушки выполнены эти расчеты.

3. На странице 51 указано, что расчет проницаемости микропористых образцов по измеренному перепаду давления газообразного азота проведен на основе закона Дарси, то есть для случая вязкого течения Пуазейля, принимаемого по умолчанию. Но при малых размерах пор может реализовываться свободномолекулярное течение Кнудсена или течение в переходном режиме, что скажется на результатах определения проницаемости. Какие имеются основания использовать модель вязкого течения в данных измерениях?

4. На стр. 97 указано, что «... по температурным графикам силицирования

образцов (1, 2 на рисунке 4.5, а) можно приближенно оценить время существования расплава ~5–9 мин». Однако недостаточно полно объяснено, как по графикам температуры снаружи закрытого тигля можно оценить время существования расплава внутри тигля. Определено начало плавления кремния, но не дано пояснений о том, когда происходит его кристаллизация.

Следует отметить, что приведенные замечания, не затрагивающие защищаемые положения, основные результаты и выводы диссертационной работы, носят частный характер и не отражаются на общей положительной оценке диссертации.

Соответствие научной квалификации соискателя ученой степени, на которую он претендует

Диссертационная работа М.В. Кияшко в полной мере соответствует п. 20 "Положения о присуждении ученых степеней и присвоении ученых званий" в части, касающейся квалификационных требований, предъявляемых к кандидатским диссертациям, и содержит новые, научно-обоснованные результаты, совокупность которых является существенным вкладом в разработку научных основ создания керамических материалов с улучшенными свойствами. Содержание диссертационной работы и публикаций М.В. Кияшко соответствует высокому научному уровню исследований, в которых прослеживается систематический подход в проведении экспериментов и глубокий анализ полученных результатов, позволившие предложить физико-математические модели процессов реакционной инфильтрации кремниевого расплава и коалесценции частиц карбида кремния.

Проведенная оценка степени новизны основных научных результатов диссертационной работы, ее положений, выводов и рекомендаций, а также анализ научной и практической значимости диссертации позволяют заключить, что научная квалификация М.В. Кияшко вполне соответствует ученой степени кандидата физико-математических наук.

Заключение

В целом диссертационная работа Кияшко Михаила Викторовича «Закономерности формирования керамики на основе реакционно-связанного карбида кремния при наличии свободного кремния» представляет собой имеющее внутреннее единство завершённое самостоятельное научное исследование, содержащее новые, научно обоснованные теоретические и экспериментальные результаты, и полностью отвечает требованиям ВАК Беларуси, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук.

Считаю, что М.В. Кияшко заслуживает присуждения ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности «01.04.17 – химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества» за следующие научные результаты:

– установление температурных зависимостей влияния поверхностного окисления карбида кремния на изменение прочности и пористости карбидокремниевой основы, получаемой в результате термического удаления парафиновой связки из порошковой отливки в воздушной атмосфере при температурах 600–900 °С, и определение наиболее эффективного для последующей пропитки лаком режима удаления связки с выдержкой 2 ч при температуре 600–630 °С, который обеспечивает придание SiC-основе прочности на изгиб 0,5 МПа без заметного снижения ее пористости;

– определение эффективного числа повторяемых циклов науглероживания SiC-основы путем ее пропитки бакелитовым лаком, сушки и пиролиза при температуре 1600 °С и нахождение зависимостей, связывающих число циклов науглероживания с содержанием углерода в получаемом таким способом композитном материале, с составом, теплофизическими и механическими свойствами материала силицированной керамики;

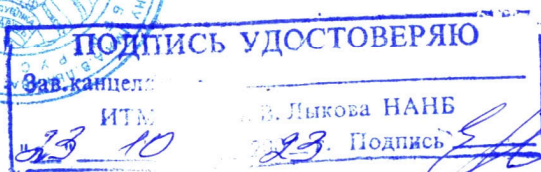
– разработку физико-математической модели реакционной инфильтрации кремниевого расплава в пористый композитный материал C/SiC, позволяющей оценить время формирования реакционно-связанного карбида кремния в объеме заготовки в зависимости от ее состава и толщины;

– построение физико-математической модели коалесценции частиц SiC в расплаве кремния, позволяющей определить характерное время исчезновения локальных скоплений субмикронных частиц в структуре реакционно-связанного карбида кремния в зависимости от температуры,

что в совокупности является существенным вкладом в разработку научных основ создания керамических материалов с улучшенными свойствами.

Даю согласие на размещение данного отзыва в сети Интернет на сайте Института тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси.

Официальный оппонент,
заведующий отделением физики плазмы
и плазменных технологий
Института тепло- и массообмена
имени А. В. Лыкова НАН Беларуси,
доктор физико-математических наук,
член-корреспондент НАН Беларуси



В. М. Асташинский

С отзывом ознакомлен
23.10.2023

М. В. Кившко