

УТВЕРЖДАЮ
Генеральный директор
ГО «НПЦ НАН Беларуси
по материаловедению»


В.М. Федосюк
2023 г.

ОТЗЫВ ОППОНИРУЮЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ
на диссертацию 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 содержания диссертации заявленной специальности и отрасли науки

Диссертация М. В. Кияшко посвящена исследованию физико-химических закономерностей, проявляющихся в изменениях состава и свойств композитного материала на основе дисперсного карбида кремния в физических и термохимических процессах многостадийной обработки для получения карбидокремниевой керамики, а также механизмам и кинетике физических процессов, протекающих при силицировании композита расплавом кремния и осложненной реакцией жидкого кремния с твердым углеродом. Содержание и результаты работы соответствуют таким областям научных исследований, как физические механизмы и динамика фазовых и химических превращений, гетерогенные реакции, механизмы протекающих на твердых поверхностях реакций, модели сложных химических процессов. Данные области исследований указаны в пунктах 1 и 3 соответствующего подраздела паспорта заявленной специальности 01.04.17 - Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества. Одним из важнейших результатов диссертации является разработка физико-математических моделей реакционной инфильтрации кремниевого расплава в пористый композит и коалесценции образованных частиц карбида кремния, что соответствует отрасли физико-математических наук, по которой представлена диссертация.

Научный вклад соискателя в решение научной задачи с оценкой его значимости

В диссертационной работе М. В. Кияшко, научные результаты которой объединены общей задачей определения закономерностей формирования керамики на основе реакционно-связанного карбида кремния, выделяются два основных направления исследований, которым посвящены отдельные главы диссертации, соответствующие им научные выводы и выносимые на защиту положения.

Первое из этих направлений относится к исследованиям изменений состава и свойств в физико-химических процессах многостадийной обработки промежуточных материалов на основе дисперсного карбида кремния и конечной карбидокремниевой керамики. Данные исследования включают сложную процедуру подготовки образцов и обстоятельный анализ их структуры, состава и свойств на разных стадиях подготовки. В этих работах, проведенных М. В. Кияшко совместно с соавторами публикаций, помимо методической части имеется значительный научный вклад соискателя, заключающийся в выявлении особенностей исследуемых процессов и превращений на основе аналитической обработки собранных воедино результатов различных методик, статистической обработки полученных данных, литературного анализа и проверок с помощью проведения вспомогательных экспериментов. К числу таких наиболее важных особенностей относятся: поверхностное окисления карбида кремния атмосферным воздухом при сравнительно низкой температуре обжига 600 °С, пренебрежимо малое по отношению ко многим технологическим процессам, но имеющее ключевое значение для придания прочности порошковой заготовке при удалении из нее связки; восстановление образованных оксидов на стадии пиролиза сухого остатка бакелитового лака; эффект повышения проницаемости карбидокремниевой структуры в результате реакции кремниевой расплава с углеродом при силицировании. Важнейшим вкладом соискателя в данной части работы является синтез результатов, относящихся к отдельным этапам многостадийной обработки карбидокремниевых материалов и полученных по разным методикам измерений, который позволил создать обобщенное и научно обоснованное количественное описание полного технологического процесса формирования керамики на основе реакционно-связанного карбида кремния.

Второе из указанных направлений исследований относится к изучению динамики процессов, происходящих на заключительной стадии получения материала реакционно-связанного карбида кремния при силицировании расплавом кремния углеродсодержащего пористого композита. Научный вклад соискателя по данному направлению является определяющим, на что указывает

публикация главных результатов в цикле статей с непересекающимися списками соавторов, одна из которых опубликована М. В. Кияшко единолично. Соискателем лично проведен анализ основных физико-химических процессов, выполнены основные измерения, проведены экспериментальные исследования процесса силицирования, разработаны физико-математические модели процессов реакционной инфильтрации и коалесценции. Совместно с соавторами проведен анализ данных проницаемости и микроструктуры силицированной керамики. Полученные результаты имеют высокую научную значимость, так как позволяют определить характерные времена основных физико-химических процессов, совместно протекающих при силицировании и определяющих конечные характеристики получаемой керамики.

Научные результаты, за которые соискателю может быть присуждена искомая ученая степень

Основными научными результатами диссертации, обладающими новизной и практической значимостью, за которые соискателю может присуждаться ученая степень кандидата физико-математических наук, являются следующие.

1. Установлено, что эффект поверхностного окисления частиц карбидокремниевой порошковой отливки при термическом удалении связки в атмосфере воздуха, приводящий к повышению прочности получаемой карбидокремниевой основы за счет частичного зарастания пор диоксидом кремния и усиливающийся с повышением температуры, проявляется при температурах обжига начиная от 600 °С, тогда как известные литературные данные по термическому окислению SiC относятся к температурам 700 °С и выше. Использование данного эффекта при температуре обжига 600 °С позволяет придать необходимую прочность неспеченой заготовке без заметного снижения ее пористости, что имеет большое практическое значение для эффективного науглероживания получаемой заготовки в технологии изготовления керамики на основе реакционно-связанного карбида кремния.

2. Найдены зависимости, связывающие число циклов науглероживания карбидокремниевых заготовок с их компонентным составом, а также с составом и физическими свойствами получаемой в результате их силицирования керамики. Полученные зависимости дают новое количественное описание процесса формирования керамики на основе реакционно-связанного карбида кремния, позволяют делать инженерные расчеты для изготовления керамики с заданными свойствами и могут применяться для практической разработки новых материалов карбидокремниевой керамики.

3. Обнаружен и объяснен новый эффект повышения проницаемости силицируемых образцов в процессе реакционной инфильтрации кремниевых

расплава в пористый углеродсодержащий композит в результате структурных изменений капиллярных каналов при растворении углерода и кристаллизации карбида кремния. С учетом данного эффекта разработана физико-математическая модель реакционной инфильтрации кремниевой расплава, позволяющая оценить время силицирования, достаточное для формирования структуры реакционно-связанного карбида кремния в объеме заготовки в зависимости от ее толщины и состава. Модельные оценки проверены экспериментально и имеют практическую значимость для расчета режимов силицирования.

4. Разработана новая физико-математическая модель коалесценции частиц карбида кремния в расплаве кремния, позволяющая определить характерное время исчезновения локализованных скоплений субмикронных частиц вторичного карбида кремния, образованного в результате реакции кремниевой расплава с углеродом, в зависимости от температуры. Модельные расчеты согласуются с экспериментальными данными и имеют практическую значимость при определении температуры и времени выдержки силицируемых заготовок в печи для устранения локальных микроструктурных неоднородностей материала получаемой керамики.

Замечания по диссертации

По диссертации имеются следующие замечания.

1. В разных местах текста скорость изменения температуры указывается то в единицах °С/мин (страницы 42, 63, 97), то в К/мин (страницы 43, 60, 67, 81, 88, 108). Лучше было бы придерживаться одинаковых обозначений единиц измерения.

2. Изменения прочности и пористости SiC-основы, получаемой в результате термического удаления парафиновой связки на воздухе, объясняются в диссертации образованием диоксида кремния «на поверхности зерен SiC-основы и в области их контактов» (раздел 3.4, страница 88). Следовательно, значения прочности и пористости должны зависеть не только от температуры обжига, но и от гранулометрического состава SiC-основы. Хотя этот состав дан в тексте диссертации, его следовало бы дополнительно указать в соответствующих выводах.

3. Нет пояснений, почему на кривых термогравиметрического анализа шликерной массы в атмосфере азота и воздуха остаточная масса заметно отличается. Это обусловлено различием происходящих при нагреве процессов в зависимости от присутствия кислорода или же различием исходного состава анализируемых образцов?

4. В подписях дифрактограмм на рисунке 3.11 (страница 75) используется обозначение «C-SiC», отличающееся от обозначения «C/SiC» в остальных местах в диссертации.

5. Фраза «*В случае отсутствия особых требований к микроструктуре ...*» на страницах 106 и 107 нуждается в уточнении, в чем выражаются «особые» требования.

Перечисленные замечания, связанные с недочетами оформления и недостатком пояснений, не затрагивают суть диссертационного исследования и не снижают его научную ценность.

Соответствие научной квалификации соискателя ученой степени, на которую он претендует

Соискателем выполнены все требования по оформлению диссертационной работы и опубликованию ее результатов, предъявляемые ВАК Республики Беларусь. Диссертация написана грамотным научным языком с логичным и последовательным изложением материала, разумными обоснованиями используемых методов и приближений, критическим анализом полученных результатов и литературных данных, корректными формулировками выводов. Результаты диссертации имеют высокую научную и практическую значимость. Все вышесказанное дает полные основания признать соответствие научной квалификации Кияшко Михаила Викторовича ученой степени кандидата физико-математических наук.

Рекомендации по практическому использованию результатов диссертации

Результаты диссертационного исследования рекомендуются к практическому применению в технологических разработках композиционных керамических материалов на основе реакционно-связанного карбида кремния, в особенности для технологий на базе способа формования изделий путем горячего шликерного литья.

В случае отсутствия специальных реакционных добавок, облегчающих процесс предварительного спекания зерен карбидокремниевых заготовок, термическое удаление связки из отливок, полученных литьем шликера на основе микропорошков карбида кремния и парафина, рекомендуется проводить в воздушной атмосфере с применением каолиновой засыпки. Рекомендация относится к шликерным смесям с содержанием карбида кремния 85–90 % по массе и связующим на основе легких нефтяных парафинов с температурами плавления в диапазоне 30–55 °С. Температура обжига при термическом удалении

связки должна составлять порядка 600 °С и уточняться опытным путем в зависимости от геометрии заготовок. Во избежание снижения пористости заготовок, температура обжига не должна значительно превышать минимально значения, при котором обеспечивается целостность получаемых заготовок.

В качестве эффективного способа равномерного введения углерода в поры карбидокремниевой заготовки может рекомендоваться ее пропитка бакелитовым лаком с последующей сушкой и пиролизом при температуре 1200–1600 °С. Для повышения содержания углеродного остатка в заготовке циклы пропитки и пиролиза могут повторяться многократно. При объемном заполнении карбида кремния 70 % в заготовке и использовании лака ЛБС-1 целесообразно проводить до четырех таких циклов включительно, что позволяет получить объемную долю углерода до 15 %. При дальнейшем повторении циклов эффективность науглероживания быстро снижается.


При разработке температурно-временных режимов силицирования расплавом кремния пористых заготовок с объемным заполнением карбида кремния порядка 70 % и углеродного остатка от пиролиза бакелитового лака до 15 % длительность и температуру силицирования рекомендуется задавать исходя из требований к микроструктурной однородности конечной керамики. При изготовлении технической керамики в отсутствие особых требований к ее микроструктуре достаточны температуры силицирования в диапазоне 1450–1500 °С, а длительность определяется в зависимости от толщины заготовок (для толщины 5 см достаточна выдержка 30 мин). При таком режиме силицирования в микроструктуре керамики возможно присутствие локализованных скоплений субмикронных частиц карбида кремния, для устранения которых рекомендуется дополнительная выдержка не менее 2 ч при температуре 1800 °С.

Отзыв утвержден Протоколом №5 по результатам обсуждений и открытого голосования на научном собрании «11» октября 2023 г., на котором присутствовали специалисты Инновационно-технологического центра с опытным производством, включая сотрудников Лаборатории тугоплавкой керамики и наноматериалов и Лаборатории электронной керамики, специалисты Лаборатории физики твердого тела, Лаборатории радиационных воздействий и Лаборатории физики магнитных материалов (21 человек) и на котором был заслушан доклад М.В. Кияшко по диссертации. В голосовании принимали участие 9 членов научного собрания (1 доктор наук и 8 кандидатов наук): «за» – 9, «против» – 0, воздержались – 0.

Оппонирующая организация дает разрешение на размещение данного отзыва в сети Интернет на сайте Института тепло- и массообмена.

Председатель научного собрания:

Ведущий научный сотрудник Лаборатории
тугоплавкой керамики и наноматериалов,
к.ф. – м. н.



В.С. Урбанович

Эксперт:

Руководитель Инновационно-технологического
центра с опытным производством,
заведующий Лабораторией
тугоплавкой керамики и наноматериалов,
к.ф. – м. н.



С.В. Леончик

Секретарь научного собрания:

Заведующий Лабораторией
физики магнитных материалов,
к.ф. – м. н., доцент



А.Л. Желудкевич

С отзывом ознакомлен

18.10.2023



М.В. Кияшко