

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

В диссертации М.В. Кияшко исследуются изменения характеристик карбидокремниевых материалов, выражаемые математическими зависимостями от параметров обработки и исходного состояния, строятся физико-математические модели и приводятся расчетные оценки основных процессов реакционного спекания. Это, безусловно, соответствует отрасли физико-математических наук, входящей в список раздела I «Отрасли наук» паспорта специальности 01.04.17 - Химическая физика, горение и взрыв, физика экстремальных состояний вещества. Объекты, предмет и основные результаты диссертационного исследования находятся на стыке химии и физики в соответствии с разделом II «Формула специальности» и относятся к областям исследований, перечисленным в пункте 1 раздела III паспорта специальности:

- физические механизмы и динамика фазовых и химических превращений;
- термодинамические свойства реагирующих сред;
- гетерогенные реакции, хемосорбция и механизмы реакций, протекающих на твердых поверхностях.

Диссертации М.В. Кияшко по своему содержанию, цели, задачам и выносимым на защиту научным положениям соответствует специальности и отрасли науки, по которой она представлена к защите.

Актуальность темы диссертации

Диссертационная работа М.В. Кияшко нацелена на

усовершенствование технологии получения реакционно-связанного карбида кремния. Тема диссертационного исследования актуальна, в первую очередь, для разработки новых материалов керамики и модификации их свойств. В диссертации решаются задачи нахождения закономерностей физико-химических превращений и процессов, происходящих на различных шагах многостадийной технологии изготовления реакционно-связанного карбида кремния. Результаты этих исследований актуальны для оптимизации имеющихся и построения новых технологических процессов получения силицированной керамики на основе реакционно-связанного карбида кремния с заданным составом и высоким содержанием SiC до 95 %.

Способ реакционного связывания карбида кремния и получения композитной керамики на его основе известен с 60-х годов. Его суть состоит в том, что пористая углеродная заготовка, содержащая в качестве наполнителя микрочастицы карбида кремния, силицируется расплавом кремния. В ходе капиллярной пропитки кремний вступает в химическую реакцию с углеродом с образованием вторичного карбида кремния. Реакция сопровождается увеличением объема твердой фазы и сильным экзотермическим эффектом. Механизм и характер взаимодействия твердого углерода с жидким кремнием зависит от совокупности большого числа факторов, включая морфологические особенности и кристаллическое строение углерода, гранулометрические и капиллярные параметры заготовки, динамику пространственного распределения реагентов, продуктов реакции и связанных с ними тепловых источников, поля скоростей движения расплава в капиллярах и многое другое. Это значительно затрудняет исследования в данной области и объясняет недостаток сведений о процессах в системе кремний–углерод. В мировом научном сообществе до сих пор нет консенсуса об областях термодинамической стабильности различных модификаций карбида кремния, о природе и деталях механизма «растворения–осаждения» (solution–precipitation), по которому часто реализуется реакция кремния с углеродом, о порядках скоростей диффузии атомов Si и C в карбиде кремния, об активности разных форм углерода по отношению к жидкому кремнию. Большинство экспериментальных данных, на которых базируются количественные сведения о системе кремний–углерод, получены для случаев

гетерогенной реакции на плоской границе раздела фаз в условиях, приближенных к равновесным. Протекание реакции в условиях капиллярной пропитки расплавом микропористого тела, напротив, описывается многими авторами как сильно неравновесный процесс, сопровождающийся высокими градиентами концентрации растворенного углерода и локальным подъемом температуры на несколько сотен градусов, которые распространяются волной вслед за фронтом движения расплава. По этим признакам и характерным масштабам времени протекания данный процесс иногда сопоставляют с синтезом СВС, хотя в целом они различны. Можно утверждать, что на сегодняшний день научные знания о процессах в системе кремний–углерод во многих отношениях находятся на стадии накопления данных, для которых еще предстоит разрабатывать систематическую обобщенную теорию.

Таким образом, диссертационная работа М.В. Кияшко актуальна и с практической, и с научной точки зрения. Научная актуальность заключается в том, что выполненные исследования процессов силицирования микропористого композита C/SiC кремниевым расплавом, анализ их механизмов и разработка соответствующих физико-математических моделей, вносят существенный вклад в научные представления о процессах взаимодействия в системе кремний–углерод.

Степень новизны результатов диссертации и научных положений, выносимых на защиту

Положения диссертации, выносимые на защиту, обладают научной новизной. В результатах исследований эффекта повышения прочности неспеченной порошковой карбидокремниевой основы за счет поверхностного окисления SiC атмосферным воздухом новизна состоит в том, что данный эффект проявляется при сравнительно низкой температуре 600 °С, тогда как известные экспериментальные и теоретические данные по окислению SiC относятся к температурам выше 700 °С. Найденные зависимости компонентного состава и свойств керамики от степени науглероживания SiC-основы являются новыми результатами, применимыми для семейства технологий изготовления, основанных на способе шликерного

литья. Физико-математическая модель реакционной инфильтрации кремниевого расплава построена с учетом обнаруженного эффекта повышения проницаемости карбидокремниевой структуры в результате реакции кремния с углеродом и перераспределения твердой фазы в капиллярных каналах, тогда как из-за их зарастания вторичным SiC более ожидаемым мог бы считаться обратный эффект. В диссертации разработана новая физико-математическая модель коалесценции ансамбля частиц SiC в сферической области расплава кремния, ограниченной непроницаемой поверхностью SiC, которая служит основным стоком растворенного углерода. Данная модель позволяет проследить эволюцию характерных неоднородностей формируемой микроструктуры керамики и сделать оценки времени их исчезновения, согласующиеся с наблюдениями.

Обоснованность и достоверность выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Все выводы в диссертации обоснованы результатами измерений и экспериментальными проверками. При определении физических свойств и структурного строения материалов использованы известные аналитические методы с применением современного оборудования. Для нахождения величин проницаемости и эффективного радиуса капиллярных каналов, необходимых для модельных расчетов реакционной инфильтрации, применены оригинальные методы измерений и оценок на основе известных физических законов (Дарси, Лапласа, уравнения Кармана-Козени, доказанных теорем стереометрии). Корректность применения данных методов и трактовки результатов обоснована дополнительными экспериментальными проверками с использованием контрольных образцов. Приведенные в диссертации результаты измерений сопровождаются оценками неопределенностей с указанием их основных источников.

Расчеты по разработанным физико-математическим моделям реакционной инфильтрации и коалесценции имеют характер приближенных оценок и используются для определения длительности этих процессов с точностью, достаточной для разделения масштабов времени порядка минут, часов и десятков часов, которая актуальна в общей практике независимо от

специфических особенностей оборудования и побочных эффектов малого порядка. Экспериментальные проверки данных расчетов проведены с учетом модельных приближений. Соответствующие выводы и рекомендации корректно сформулированы с указанием диапазонов параметров и условий, при которых они достоверно применимы на практике.

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

Основная научная значимость результатов диссертации заключается в физико-математических моделях и экспериментальных исследованиях процессов, протекающих при силицировании композита C/SiC кремниевым расплавом. Анализ механизмов взаимодействия жидкого кремния с твердым углеродом в присутствии карбида кремния в условиях движения расплава при капиллярной пропитке пористого композита, а также модель коалесценции частиц SiC в ограниченной области кремниевого расплава вносят существенный вклад в научные представления о процессах взаимодействия в системе кремний–углерод. Данные модели могут использоваться в качестве базовых элементов комплексных научных теорий, описывающих процессы формирования реакционно-связанного карбида кремния и других тугоплавких соединений.

Практическая значимость заключается главным образом в найденных закономерностях физико-химических превращений и процессов, происходящих на различных шагах многостадийной технологии изготовления реакционно-связанного карбида кремния. Эти результаты внедрены в экспериментальную технологию производства карбидокремниевой керамики и рекомендуются к использованию при разработке новых композитных керамических материалов и модификации их свойств. Экономическая и социальная значимость состоит в том, что результаты диссертации вносят вклад в развитие базы для производства новой белорусской продукции из тугоплавкой керамики с высоким экспортным потенциалом и возможностью создания дополнительных рабочих мест.

Опубликованность результатов диссертации

Основные результаты диссертации представлены в 16 научных работах с общим объемом 10,6 авторского листа: 10 статей в рецензируемых журналах, 4 статьи в сборниках тезисов и материалов научных конференций. Результаты докладывались на конференциях: 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.). В научных авторских публикациях содержатся все результаты, по которым в диссертации сделаны выводы и сформулированы выносимые на защиту положения.

Соответствие оформления диссертации требованиям ВАК

Диссертация М.В. Кияшко оформлена в полном соответствии с требованиями Высшей аттестационной комиссии Республики Беларусь, предъявляемыми к кандидатским диссертациям по естественным наукам и актуальными на момент представления диссертации к защите.

Замечания по диссертации

1. В списке используемых методов (страница 47) указан энергодисперсионный анализ рентгеновского излучения на базе СЭМ, результаты которого не приводятся в диссертации.

2. В силицированных образцах обнаруживается значительное количество FeSi_2 , распределенного в широкой области вблизи границы кремния (раздел 4.1.3, рисунки 4.6, 4.7). Соединение FeSi_2 кристаллизуется из расплава при температуре 1220 °С, почти на 200 градусов меньшей, чем температура кристаллизации кремния 1414 °С. Это должно оказывать влияние на процесс застывания расплава при охлаждении печи и на распределение фаз по высоте образца. В диссертации об этом ничего не сказано.

3. В модели коалесценции (раздел 4.2) не учитывается ширина границы между областями диффузии и коалесценции (рисунок 4.9), которая в действительности не может быть нулевой. Чтобы модель была применима,

радиус рассматриваемой системы (r_w) должен быть значительно больше ширины указанной границы. Это может накладывать дополнительное ограничение на применимость модели, что никак не оговорено в диссертации.

4. Как пишет автор, в процессе силицирования на частицах первичного SiC осаждается вторичный SiC, причем они не различимы на оптических снимках (страница 28). На рисунке 4.8а (страница 100) приведен оптический снимок силицированного образца, на котором отмечены частицы, обозначенные как первичный карбид кремния (SiC-I). Видимо, правильнее обозначать эти частицы как совокупность первичного и вторичного SiC.

5. Стоило бы дополнительно привести численные коэффициенты для линейных аппроксимаций зависимостей физических свойств полученной силицированной керамики от содержания в ней SiC, которые показаны графически на рисунках 3.17 и 3.18б.

Имеющиеся замечания не являются критическими и не снижают ценность работы.

Соответствие научной квалификации соискателя ученой степени, на которую он претендует

В проведении экспериментальных работ, анализе результатов с привлечением разносторонней научной литературы теоретической и прикладной направленностей, в математических выкладках и изложении материалов исследования соискатель продемонстрировал научную квалификацию, соответствующую уровню кандидата физико-математических наук.

Заключение

Тема диссертационного исследования М.В. Кияшко «Закономерности формирования керамики на основе реакционно-связанного карбида кремния при наличии свободного кремния» имеет научную и практическую актуальность, а диссертация содержит новые значимые и научно обоснованные результаты в областях исследований, соответствующих паспорту специальности 01.04.17 - Химическая физика, горение и взрыв,

физика экстремальных состояний вещества. Опубликование результатов, оформление диссертации и автореферата соответствуют требованиям ВАК Республики Беларусь. Таким образом, диссертационная работа М.В. Кияшко соответствует всем установленным требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям. Михаилу Викторовичу Кияшко может быть присуждена ученая степень кандидата физико-математических наук за следующие результаты.

1. Установлено, что образование SiO_2 на поверхности SiC в процессе термического удаления парафиновой связки из порошковой карбидокремниевой отливки в окислительной атмосфере при температурах 600–900 °С способствует повышению прочности получаемой SiC -основы, но приводит к снижению ее пористости при увеличении температуры. Удаление связки при температуре 600 °С позволяет получить SiC -основу с необходимой для ее транспортировки прочностью 0,5 МПа на изгиб без существенного снижения пористости.

2. Найдены зависимости компонентного состава, теплофизических и механических свойств силицированной керамики на основе реакционно-связанного карбида кремния от степени науглероживания силицируемой пористой SiC -основы, а также зависимость степени ее науглероживания от количества проведенных циклов пропитки и пиролиза. Показано, что при объемной доле микродисперсного карбида кремния 70 % в SiC -основе четыре цикла науглероживания позволяют ввести в ее поры до 15 % углерода по объему, а дальнейшее проведение циклов науглероживания не эффективно.

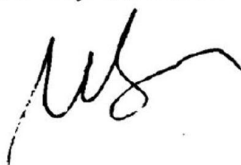
3. Сформулирована физико-математическая модель реакционной инфильтрации кремниевого расплава в пористый композит C/SiC , позволяющая оценить достаточную длительность силицирования для формирования структуры реакционно-связанного карбида кремния в зависимости от толщины образца C/SiC и содержания в нем углерода.

4. Разработана физико-математическая модель коалесценции ансамбля частиц SiC в сферической области расплава кремния со стоком растворенного углерода на ограничивающей ее поверхности. Модель позволяет определить характерное время исчезновения обособленных

скоплений субмикронных частиц вторичного SiC в структуре силицированной керамики в зависимости от температуры и времени выдержки при силицировании.

ОФИЦИАЛЬНЫЙ ОППОНЕНТ:

Ведущий научный сотрудник лаборатории физики металлов государственного научного учреждения “Институт технической акустики Национальной академии наук Беларуси”,
доктор физико-математических наук, доцент



Михаил Михайлович Кулак

Я, Кулак Михаил Михайлович, даю согласие на размещение моего отзыва 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, на официальном сайте Института тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова НАН Беларуси.

Подпись Кулака М.М.
Заведующий канцелярией



Е.И. Гуркова

20.10.2023

С отзывом ознакомлен
20.10.2023



М.В. Кияшко