



ООО «НТЦ «Бакор»

Утверждаю



Генеральный директор
ООО «НТЦ «Бакор»

Б.Л. Красный

« 15 » 07 2021 г

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ научно-исследовательский центр «Бакор»

на диссертационную работу Фроловой М.Г. «Композиционная керамика на основе карбида кремния, армированная волокнами карбида кремния», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11. – «Технология силикатных тугоплавких и неметаллических материалов».

Актуальность темы диссертационной работы.

Диссертационная работа Фроловой Марианны Геннадьевны посвящена разработке и изучению композиционной керамики на основе карбида кремния, армированной волокнами карбида кремния.

Карбид кремния (SiC) – наиболее широко используемая неоксидная керамика. Его основное применение – абразив из-за его высокой твердости, которую превосходят только алмаз, кубический нитрид бора и карбид бора. В то же время, карбид кремния – перспективный керамический материал с прекрасными термомеханическими характеристиками, в том числе высокой теплопроводностью, отличными механическими свойствами (высокая твердость по Виккерсу, относительно низкая плотность, высокая прочность

Научно-технический центр «Бакор»
108851, г. Москва, г. Щербинка, ул. Южная, д.17
bakor@ntcbakor.ru www.ntcbakor.ru
тел.: +7 495 502 78 68
р/с 40702810396430001562, в банке ПАО РОСБАНК, БИК
044525256, к/с 30101810000000000256

ИНН 775 104 2279 КПП 775 101 001
ОГРН 11 777 4638 1548



бакор

ООО «НТЦ «Бакор»

при изгибе, низкий коэффициент термического расширения) и устойчивостью к износу и окислению. Эти свойства обеспечивают различные применения этого карбида, как в качестве конструкционной керамики (механических уплотнений, теплообменников различных компонентов горячего тракта турбины в ГТД, режущих элементов, баллистических панелей), так и функционального материала, например, для полупроводниковых устройств, оптических зеркал, высокотемпературных нагревателей и др. Материалы на основе карбида кремния применяются во многих областях – машиностроение, авиация, ракетостроение.

К минусам керамических материалов относится хрупкость. В настоящее время во многих странах ведутся активные разработки, направленные на повышение стойкости к хрупкому разрушению керамических материалов, в том числе в области создания керамоматричных композитов на основе карбида кремния путём армирования. Однако, до сих пор существуют вопросы, требующие более детального рассмотрения и решения. Можно отметить, что промышленное производство волокон SiC_f в РФ в настоящее время отсутствует. Поэтому, поставленная в диссертационной работе цель разработки керамических композитов на основе карбида кремния, армированных волокнами карбида кремния, полученных методом силицирования углеродной ткани, несомненно относится к решению актуальной проблемы.

Структура и содержание работы.

Диссертационная работа Фроловой М.Г. оформлена в традиционной форме и состоит из введения, пяти глав (обзор литературы – стр. 14-56; экспериментальная часть главы 2, 3, 4 и 5 – стр. 57-119), заключения –



бакор

ООО «НТЦ «Бакор»

стр.120-122, списка литературных источников из 143 наименований и приложений, изложенных на 140 страницах, содержит 8 таблиц и 70 рисунков.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цели, задачи, научная новизна, положения, выносимые на защиту.

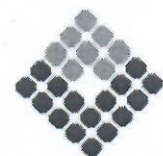
Первая глава посвящена обзору литературы по теме исследования, описаны свойства карбида кремния, методы синтеза, приведена актуальная информация по используемым армирующим компонентам. Сформулированы основные направления и задачи исследования.

Вторая глава посвящена характеристике исходных веществ, рассмотрены методики синтеза исходных порошков карбида кремния и спекающих добавок, исследованы физико-химические и механические свойства волокон, полученных силицированием углеродной ткани парами SiO. В качестве исходных компонентов использовали порошки карбида кремния зарубежного (SaintGobain, Франция) и отечественных производителей (Волжский абразивный завод, Россия), (ИСМАН, Россия), различной дисперсности и морфологии. В качестве спекающих добавок использовали иттрий-алюминиевый гранат (YAG) и смесь оксида иттрия и оксида алюминия ($Y_2O_3-Al_2O_3(3:5)$). В качестве армирующего компонента использовали волокна карбида кремния, полученные методом силицирования углеродной ткани парами SiO. Приведены исследования механических и физико-химических свойств волокон карбида кремния (прочность при растяжении, модуль упругости, микротвердость, содержание кислорода).

Установлено, что волокна карбида кремния, полученные методом

Научно-технический центр «Бакор»
108851, г. Москва, г. Щербинка, ул. Южная, д.17
bakor@ntcbakor.ru www.ntcbakor.ru
тел.: +7 495 502 78 68
р/с 40702810396430001562, в банке ПАО РОСБАНК, БИК
044525256, к/с 30101810000000000256

ИНН 775 104 2279 КПП 775 101 001
ОГРН 11 777 4638 1548



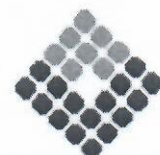
бакор

ООО «НТЦ «Бакор»

силицирования углеродной ткани парами SiO, обладают высоким уровнем механических характеристик: значение микротвердости волокон составляет $10,7 \pm 0,4$ ГПа, модуль упругости 110 ± 10 ГПа, прочность при растяжении 1500 ± 120 МПа.

Подробно описаны современные методы исследований, используемые в работе: лазерная гранулометрия, дифференциально-термический анализ, дилатометрия, рентгенофазовый анализ, сканирующая электронная микроскопия; методики измерения плотности, прочности при изгибе, твердости по Виккерсу керамических образцов; исследование микротвердости волокон карбида кремния, прочности при растяжении, содержании кислорода.

Третья глава посвящена исследованию взаимодействия керамики SiC со спекающими добавками (YAG, и смеси оксидов $Y_2O_3-Al_2O_3(3:5)$). Для определения условий обжига проводили дилатометрические исследования шихтовых составов порошков карбида кремния со спекающей добавкой YAG. Эксперимент проводили при постоянной скорости нагрева 10 град/мин до температуры $1900^\circ C$. В ходе проведения исследования было установлено, что изменение дилатометрических кривых (а именно усадка), которая может свидетельствовать об образовании жидкой фазы, наблюдается при температуре $1543^\circ C$ (в случае с порошком M5), при температуре $1623^\circ C$ (в случае с порошком СВС). Далее специфику взаимодействия SiC со спекающими добавками YAG и смеси оксидов $Y_2O_3-Al_2O_3(3:5)$ изучали в интервале от 1000 до $1800^\circ C$ методом непосредственного контактного взаимодействия (метод свободной поверхности). В ходе наблюдений за протеканием эксперимента установлено, что размягчение добавки YAG,



бакор

ООО «НТЦ «Бакор»

сопровождающееся изменением геометрической формы, происходит при температуре около 1700°C , размягчение добавки $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (3:5) происходит при температуре около 1680°C , и при дальнейшем росте температуры до 1800°C с образованием жидкой фазы добавки происходит ее растекание по поверхности карбида кремния и частичная пропитка области вокруг контакта с подложкой. Эти данные свидетельствуют о том, что взаимодействие SiC с добавками происходит ниже температуры плавления оксидной добавки YAG ($t_{\text{пл.}}=1930^{\circ}\text{C}$), или эвтектики $\text{YAG} + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($t_{\text{пл.}}=1820^{\circ}\text{C}$). С помощью рентгенофазового анализа изучен фазовый состав подложки из карбида кремния после взаимодействия со спекающими добавками, который представляет собой продукты кристаллизации расплава, образующегося в ходе взаимодействия SiC с оксидными добавками в температурном интервале до $1700\text{-}1800^{\circ}\text{C}$.

Четвертая глава посвящена получению методом горячего прессования керамики SiC без добавления армирующих волокон с различным содержанием спекающих добавок (5-15 мас.%) YAG или смеси оксидов $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3$ (3:5), с последующим измерением прочностных характеристик полученных керамических образцов. Установлены технологические параметры получения образцов из карбида кремния методом горячего прессования: температура обжига 1850°C в течение 30 минут с максимальным удельным давлением 30 МПа в среде аргона.

Сравнены прочностные характеристики образцов керамики из порошков карбида кремния, полученных разными методами – M5, SVC и SaintGobain. Установлено, что образцы керамики из SVC порошков карбида



бакор

ООО «НТЦ «Бакор»

кремния, имеющих сферическую форму частиц, обладают прочностью при изгибе 390 МПа, SaintGobain–370 МПа, М5 –295 МПа.

Пятая глава посвящена получению керамических композитов на основе карбида кремния, армированных волокнами SiC_f , полученными силицированием углеродной ткани парами SiO , изучению их механических свойств (прочность при изгибе, критический коэффициент интенсивности напряжений) и микроструктуры. Установлено, что увеличение армирующего компонента в виде волокон карбида кремния до 10 мас. % ведет к увеличению прочностных характеристик композитов: в образцах из порошков SaintGobain прочность возрастает до 618 МПа, в образцах из порошков СВС прочность возрастает до 625 и 633 МПа. Значение критического коэффициента интенсивности напряжений возрастает до 5,9 и 6,2 МПа·м^{1/2}. На значение плотности и термического коэффициента линейного расширения наличие и изменение содержания волокон карбида кремния существенного влияния не оказывает.

В заключении подробно отражены ключевые выводы по диссертационной работе.

Новизна исследования, полученных результатов и выводов, представленных в диссертационной работе.

В рамках диссертационной работы получены следующие результаты:

1. Разработан способ получения композита $SiC-SiC_f$ методом горячего прессования с использованием в качестве армирующего компонента волокон SiC_f , полученных методом силицирования углеродной ткани парами SiO . Определены технологические параметры



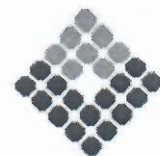
бакор

ООО «НТЦ «Бакор»

получения SiC-SiC_f(температура обжига, давление, содержание спекающей добавки), варьирование которых обеспечивает достижение высоких значений механических свойств керамических композиционных материалов: прочность при изгибе 633 ± 33 МПа, K_{Ic} $6,2 \pm 0,3$ МПа·м^{1/2}, плотность $3,22 \pm 0,01$ г/см³ реализован у композитов, полученных из СВС порошков карбида кремния с 10 мас.% спекающей добавки YAG.

2. Впервые изучены свойства волокон карбида кремния, полученных методом силицирования углеродной ткани парами SiO, определен фазовый состав. Установлено, что волокна характеризуются прочностью при растяжении 1500 ± 120 МПа, модулем упругости 110 ± 10 ГПа, микротвердостью $10,7 \pm 0,4$ ГПа, содержание кислорода составляет не более 2 мас.%.

3. С помощью метода свободной поверхности (при контакте двух таблеток разного диаметра) исследовано взаимодействие между керамикой реакционно-связанного карбида кремния и спекающими добавками YAG и Y₂O₃-Al₂O₃ (3:5). Установлено, что взаимодействие SiC со спекающими добавками YAG и Y₂O₃-Al₂O₃ (3:5) в температурном интервале до 1850°C характеризуется образованием жидкой фазы сложного состава вследствие окислительно-восстановительных реакций. Установлено, что в результате взаимодействия SiC с добавкой Y₃Al₅O₁₂ образуются вторичные фазы SiO₂, Y₂O₃, Y₄Al₂O₉, а с добавкой Y₂O₃-Al₂O₃ (3:5) – вторичные фазы Y₃Al₅O₁₂, Y₄Al₂O₉, Y₂C₃.



бакор

ООО «НТЦ «Бакор»

4. Определены технологические параметры получения образцов керамики из карбида кремния без армирующего компонента (температура обжига 1850°C, содержание спекающих добавок 10 мас.%, выдержка 30 минут). Проведено сравнение свойств образцов керамики, полученной из порошков карбида кремния разной морфологии и дисперсности. Показано, что сферическая форма и малый размер (100-400 нм) частиц СВС порошка карбида кремния способствуют получению неармированной SiC керамики с высоким уровнем механических свойств.

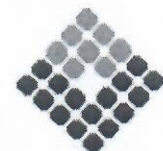
5. Установлено, что с увеличением армирующего компонента в виде волокон карбида кремния (до 10 мас.%) ведет к увеличению прочностных свойств керамик из карбида кремния (характер зависимости близок к линейной зависимости).

Достоверность результатов подтверждается отсутствием противоречий данных, полученных в работе с использованием современного исследовательского оборудования и разных методов испытаний, с признанными теоретическими взглядами и имеющимися экспериментальными величинами, излагаемыми в отечественной и зарубежной литературе.

Полученные автором результаты прошли апробацию на международных и всероссийских научных конференциях.

Значимость для науки и производства полученных автором диссертации результатов.

Автором разработан способ получения композита SiC-SiC_f методом горячего прессования с использованием в качестве армирующего компонента волокон SiC_f, полученных методом силицирования углеродной ткани парами



бакор

ООО «НТЦ «Бакор»

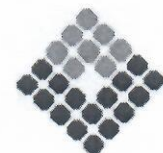
SiO₂. Охарактеризовано взаимодействие карбида кремния с оксидными спекающими добавками (YAG, Y₂O₃-Al₂O₃ (3:5)), изучен фазовый состав продуктов взаимодействия (в результате взаимодействия SiC с добавкой Y₃Al₅O₁₂ образуются вторичные фазы SiO₂, Y₂O₃, Y₄Al₂O₉; с добавкой Y₂O₃-Al₂O₃ (3:5) - вторичные фазы Y₃Al₅O₁₂, Y₄Al₂O₉, Y₂C₃). В ходе работы установлены технические параметры получения плотной керамики на основе карбида кремния методом горячего прессования (температура обжига 1850°C, давление 30 МПа, содержание спекающих оксидных добавок 10 мас.%). Рассмотрено влияние морфологии и дисперсности исходных порошков карбида кремния на свойства керамики на примере порошков карбида кремния, полученного разными методами (SaintGobain, СВС ИСМАН, М5 ВАЗ). Установлено, что сферическая форма и малый размер (100-400 нм) частиц СВС порошка карбида кремния способствуют получению керамики с высоким уровнем механических свойств (прочность при изгибе 390±22 МПа). Установлена роль армирующего компонента в виде волокон карбида кремния, и его влияние на свойства керамики на основе карбида кремния. Впервые в работе представлены характеристики состава и свойств волокон, полученных методом силицирования углеродной ткани парами SiO (состав волокон – смесь кубической и гексагональной модификаций карбида кремния, прочность при растяжении 1500±120 МПа, модуль упругости 110±10 ГПа, микротвердость 10,7±0,4 ГПа, содержание кислорода не более 2 мас.%).

Рекомендации по использованию результатов диссертации.

Разработанные в ходе диссертационной работы керамические композиционные материалы на основе карбида кремния можно

Научно-технический центр «Бакор»
108851, г. Москва, г. Щербинка, ул. Южная, д.17
bakor@ntcbakor.ru www.ntcbakor.ru
тел.: +7 495 502 78 68
р/с 40702810396430001562, в банке ПАО РОСБАНК, БИК
044525256, к/с 30101810000000000256

ИНН 775 104 2279 КПП 775 101 001
ОГРН 11 777 4638 1548



бакор

ООО «НТЦ «Бакор»

рекомендовать для применения в качестве подшипников скольжения, элементов двигателя, деталей специального назначения. Результаты, полученные в работе Фроловой М.Г. следует довести до сведения научно-исследовательских организаций, в которых проводят исследования по совершенствованию существующих и созданию новых материалов, обладающих высоким уровнем свойств (в частности, армированных карбидкремниевых материалов): ИСМАН РАН (г. Черноголовка), ОАО «ЦНИИМ» (г. Санкт-Петербург), РХТУ им. Д.И. Менделеева (г. Москва), АО ОНПП «Технология» (г. Обнинск), ФГУП «ВИАМ» (г. Москва).

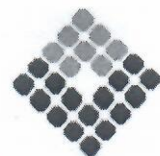
По теме диссертации опубликовано 25 научных публикациях, 4 из которых находятся в списке журналов, рекомендованных ВАК, 2 патента РФ.

Замечания к диссертации:

1) В разделе 2.2.6.1. описано измерение содержания кислорода в волокнах карбида кремния. Влияет ли условия синтеза на содержание кислорода? Может ли это значение меняться? Как значение содержания кислорода влияет на свойства?

2) В четвертой главе описано получение керамики методом шликерного литья. При этом шликерное литьё не использовали в диссертационной работе для получения армированных SiC/SiC_f композитов, не ясно, почему?

3) В диссертационной работе автор использует хаотично трехмерное (x-y-z) распределение волокон карбида кремния в объеме матрицы. Согласно ГОСТ Р_58016-2017 (КОМПОЗИТЫ КЕРАМИЧЕСКИЕ. КАРБИДКРЕМНИЕВЫЕ КОМПОЗИТЫ, АРМИРОВАННЫЕ КАРБИДКРЕМНИЕВЫМ ВОЛОКНОМ.



бакор

ООО «НТЦ «Бакор»

Классификация), различают одномерный, двумерный и трехмерный армирующий наполнитель. Почему автор для получения армированных SiC/SiC_f композитов выбрал только один вариант расположения волокон не поясняется.

4) Данные по зависимости предела прочности при изгибе армированных SiC/SiC_f композитов от содержания волокон представлены графически (причем в виде ломанной кривой, соединяющей экспериментальные точки), можно (и правильнее) эти данные представить в виде аналитической зависимости, отражающей линейность этой зависимости и на графиках представить экстраполированные линейные кривые, согласующиеся с известной теоретической линейной зависимостью.

5) Для получения волокон карбида кремния SiC_f использовали углеродную ткань. Можно ли использовать исходные углеродные волокна (различного диаметра)? Как это повлияет на качество получаемых волокон SiC_f?

6) Полученную силицированием углеродной ткани парами SiO₂ ткань карбида кремния SiC_f измельчали до линейных размеров единичных волокон 2-3 мм. Чем обусловлен выбор этого размера? Будет ли влиять (и как?) изменение линейных размеров единичных волокон на свойства керамических композитов?

Заключение

Указанные замечания не ставят под сомнение достоверность полученных результатов не снижают научной и практической значимости работы.



бакор

ООО «НТЦ «Бакор»

Автором выполнено большое по объему оригинальное исследование.

Полученные результаты детально проанализированы и обобщены.

Таким образом, диссертация Фроловой Марианны Геннадьевны является законченной научно-квалификационной работой, в которой успешно решена проблема повышения механических свойств (прочность при изгибе, линейный коэффициент интенсивности напряжений) керамических композиционных материалов (ККМ) на основе карбида кремния с помощью армирования керамической матрицы волокнами карбида кремния, полученными методом силицирования углеродной ткани парами SiO.

Диссертация соответствует паспорту специальности 05.17.11. – «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов», в пунктах п.1 Физико-химические основы технологии и свойства материалов и изделий. Материаловедение. Применение. Пп.1.2. Керамические и огнеупорные материалы и изделия на их основе. Получение исходных материалов, в том числе порошков с требуемой структурой (химическим и фазовым составом, формой частиц, размером, распределением по размеру); смешивание компонентов, формование заготовок; процессы обжига и спекания; послеобжиговая обработка для придания требуемых свойств. П.2. Физико-химические процессы, происходящие при эксплуатации в материалах и изделиях на основе SiТНМ. Материаловедение. Диссертационная работа Фроловой М.Г. является научно-квалифицированной работой, в которой содержится решение научной задачи, связанной с разработкой керамических композитов на основе карбида кремния, армированных волокнами SiC_f, обладающих высоким уровнем механических характеристик.



бакор

ООО «НТЦ «Бакор»

По объему выполненной работы, своей актуальности, научной новизне и практической значимости полученных результатов, диссертация соответствует требованиям пп. 9-14 14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года №842, а ее автор Фролова Марианна Геннадьевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11. – «Технология силикатных и тугоплавких и неметаллических материалов».

Отзыв заслушан и одобрен на заседании научно технического совета ООО «НТЦ «Бакор» № 11 от 15.07.2021.

Председатель научно-технического совета ООО «НТЦ «Бакор»:
Красный Борис Лазаревич, генеральный директор, д.т.н. (05.17.11 год присуждения -2004) г. Москва, г. Щербинка, ул. Южная, д. 17
тел: +7 (495) 502-78-68, e-mail: bakor@ntcbakor.ru



Ученый секретарь научно-технического совета ООО «НТЦ «Бакор»:
Иконников Константин Игоревич, руководитель исследовательского центра специальной керамики ООО «НТЦ «Бакор», к.т.н. (05.17.11 год присуждения – 2012) , г. Москва, г. Щербинка, ул. Южная, д. 17
тел: +7 (926) 349-90-59, e-mail: konst@ntcbakor.ru

Научно-технический центр «Бакор»
108851, г. Москва, г. Щербинка, ул. Южная, д.17
bakor@ntcbakor.ru www.ntcbakor.ru
тел.: +7 495 502 78 68
р/с 40702810396430001562, в банке ПАО РОСБАНК, БИК 044525256, к/с 30101810000000000256

ИНН 775 104 2279 КПП 775 101 001
ОГРН 11 777 4638 1548