

## О т з ы в

### Официального оппонента о диссертационной работе ПОРОДЗИНСКОГО ИГОРЯ АЛЕКСАНДРОВИЧА «ВЫСОКОПЛОТНЫЕ КАРБИДКРЕМНИЕВЫЕ МАТЕРИАЛЫ С РЕГУЛИРУЕМЫМ ФАЗОВЫМ СОСТАВОМ»

представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Актуальность представленной к защите работы определяется тем, что одним из главных направлений применения карбидкремниевых материалов может быть ядерная энергетика. Материалы на основе SiC обладают высокими физико-механическими свойствами и сохраняют прочность при высоких температурах и дозах нейтронного облучения. Именно материалы на основе SiC могут рассматриваться как наиболее перспективные для большинства разрабатываемых в мире реакторов и термоядерных установок IV поколения, поскольку только такие материалы способны сохранять длительную работоспособность под действием облучения при высоких температурах и при работе в агрессивных средах. Однако материалы на основе SiC, такие как силицированные графиты марок СГП и СГМ, производятся в РФ по технологиям, разработанным более полвека назад и к настоящему времени нет ясности в вопросах, какие составы и свойства карбидкремниевых материалов являются оптимальными и как их получить. Поэтому актуальность представленной к защите работы по созданию ВЫСОКОПЛОТНЫХ КАРБИДКРЕМНИЕВЫХ МАТЕРИАЛЫ С РЕГУЛИРУЕМЫМ ФАЗОВЫМ СОСТАВОМ не вызывает сомнений.

Диссертация изложена на 146 страницах, содержит 37 таблиц, 61 рисунок. Она состоит из введения, шести глав основной части, выводов и библиографического списка использованной литературы из 102 наименования и 3 приложений

В работе представлен обстоятельный обзор литературы и его анализ, на основании которого определены цели и задачи исследования, четко сформулированные автором в тексте диссертации и автореферата.

Цель работы: создание перспективных технологических схем получения высококачественных конструкционных карбидкремниевых материалов, не уступающих по своим характеристикам лучшим зарубежным аналогам, с применением новой отечественной сырьевой базы и использованием новых технологических принципов, в частности технологии получения изделий сложной формы с применением литья под давлением

Для решения поставленной задачи диссертант считал необходимым:

1. Установить взаимосвязь физико-механических и теплофизических свойств керамических материалов на основе карбида кремния с фазовым составом материала.

2. С применением компьютерного моделирования исследовать влияние плотности и компонентного состава исходной заготовки на фазовый состав и конечную плотность карбидкремниевой керамики, получаемой по технологии силицирования пористого графита и по технологии реакционносвязанного карбида кремния.

3. Определить оптимальный компонентный и гранулометрический состав шихты пористого графитированного материала, предложить новые технологические схемы его получения и исследовать свойства полученных из него опытных образцов силицированного графита.

4. Разработать технологическую схему получения реакционносвязанного карбида кремния (РСКК) на основе тонкодисперсного карбида кремния со средним размером зерна менее 30 мкм. Получить опытные образцы карбидкремниевой керамики с высокими физико-механическими, теплофизическими свойствами и высоким содержанием SiC.

5. Определить оптимальный компонентный состав шихты, разработать технологическую схему процесса и технологические параметры операций для формования тонкостенных труб из РСКК в присутствии пластификаторов методом литья под давлением. Получить тонкостенные длинномерные трубы с максимальным содержанием фазы карбида кремния

На защиту вынесены 5 научных положений, материал по доказательству которых изложен в 1-6 главах диссертации

**В первой главе** представлен аналитический обзор литературы, который содержит описание свойств и области применения карбидкремниевых материалов, таких как силицированный графит (СГ), реакционносвязанный карбид кремния (РСКК) и самосвязанный карбид кремния (СКК), рассмотрены технологии их получения. Определены и проанализированы основные факторы, определяющие радиационную стабильность карбидкремниевых материалов. Сделан вывод, что для достижения максимальной радиационной стабильности данной керамики, необходим материал с максимально высоким (более 90 масс.%) содержанием карбида кремния.

Высокие показатели твердости и прочности материалов на основе карбида кремния обуславливают значительную стоимость механической обработки изделий. Поэтому помимо традиционных методов формования заготовок, автор считал необходимым рассмотреть сравнительно новые технологии получения керамики с использованием экструзионного оборудования, позволяющего получать изделия сложной формы.

В конце главы сформулированы задачи исследования:

1. Установить взаимосвязь физико-механических и теплофизических свойств керамических материалов на основе карбида кремния с фазовым составом материала.

2. С применением компьютерного моделирования исследовать влияние плотности и компонентного состава исходной заготовки на фазовый состав и конечную плотность карбидкремниевой керамики, получаемой по технологии силицирования пористого графита и по технологии реакционносвязанного карбида кремния.

3. Определить оптимальный компонентный и гранулометрический состав шихты пористого графитированного материала, предложить новые технологические схемы его получения и исследовать свойства полученных из него опытных образцов силицированного графита.

4. Разработать технологическую схему получения реакционносвязанного карбида кремния (РСКК) на основе тонкодисперсного карбида кремния со средним размером зерна менее 30 мкм. Получить опытные образцы карбидкремниевой керамики с высокими физико-механическими, теплофизическими свойствами и высоким содержанием SiC.

5. Определить оптимальный компонентный состав шихты, разработать технологическую схему процесса и технологические параметры операций для формования тонкостенных труб из РСКК в присутствии пластификаторов методом литья под давлением. Получить тонкостенные длинномерные трубы с максимальным содержанием фазы карбида кремния.

**Во второй главе** описаны характеристики углеродных материалов, том числе полученных из нового углеродного сырья. В работе описаны методики получения лабораторных образцов для силицирования, дифференциально-термического анализа (рентгеноструктурный анализа структурных свойств углеродных материалов), измерения микротекстурного параметра, определения пористой структуры, исследования тепло- и электрофизических, прочностных свойств углеродной основы. Представлены данные по примесному составу различных углеродных материалов и графитов. Приведенный в этой главе материал свидетельствует о применении автором современных приборов и методов исследования материалов и процессов, что дает основания утверждать, что представленные в работе результаты достоверны.

**В третьей главе** приведены результаты исследования влияния содержания карбида кремния в материале на его физико-механические свойства. На рис 28 а,б,в (стр. 65 диссертации) приведены данные по прочности на изгиб, модулю Юнга и плотности карбидкремниевых материалов в зависимости от содержания фазы SiC в материале. Установлено, что эта зависимость имеет экспоненциальный характер для прочности на изгиб и модуля Юнга и линейный характер для плотности, но для всех представленных характеристик материалов максимальные значения достигаются при содержании карбида кремния более 90%, при этом теплофизические свойства исследуемых материалов мало меняются с изменением содержания в них карбида кремния (стр. 66 диссертации, рис. 29). На основании полученных в главе 3 результатов автор впервые показал, что все три класса этих материалов (СГ, РСКК и СКК) следует рассматривать с единых позиций, так как их свойства подчиняются единой зависимости от содержания фазы SiC в конечном образце. Сделан практический вывод о том, что для увеличения физико-механических характеристик, улучшения микрооднородности материала и, как следствие, его радиационной стабильности, необходим переход от технологии силицированного графита к технологии реакционносвязанного карбида кремния и далее, к технологии самосвязанного карбида кремния. **Представленные в главе 3 результаты исследования дают основание считать пункт 1 научной новизны диссертации доказанным.**

В этой же главе автор представил полученные с применением компьютерного моделирования основные закономерности изменения плотности и фазового состава карбидкремниевой керамики в зависимости от плотности и фазового состава исходной заготовки, позволяющие прогнозировать свойства конечного материала на основе данных о свойствах заготовки. Автор полагает, что в связи с тем, что существует несколько технологий получения ККМ, подходы к их моделированию также должны быть различны.

Для ККМ, полученных пропиткой графитовой заготовки (СГ), были установлены двумерные зависимости плотности и фазового состава материала от плотности графитовой заготовки (рис.33-35, с.75-77 диссертации). Для ККМ, полученных пропиткой заготовки, содержащей SiC в своем составе (РСКК), были получены трехмерные диаграммы (рис.37-40, с.81-83 диссертации), которые также позволяют прогнозировать указанные свойства. Были произведены расчёты плотности, содержания SiC и фазового состава материала, полученного после силицирования пористых заготовок графита различной плотности. Так, из диаграммы на рис. 39 (стр 83 диссертации) следует, что исходной заготовке с максимальными плотностью и содержанием SiC соответствует конечный материал с максимальной плотностью и содержанием SiC. Приведенная на рис. 40 (стр. 83 диссертации) диаграмма позволяет определять компонентный состав исходной заготовки, обеспечивающий стехиометрическое соотношение углерода в ней и кремния, входящего в заготовку при силицировании, что позволяет руководствоваться результатами расчётов при составлении рецептур шихты, используемой в технологии РСКК

В ходе проведения модельных экспериментов (глава 3), с использованием установленных в этой главе зависимостей, автор экспериментально показал, что при  $\delta_n$  (среднем расчётном размере пор) порядка 80-120 мкм наблюдается максимум плотности – 2,80 г/см<sup>3</sup> (рис31, с.72 диссертации) Дальнейшее увеличение размера  $\delta_n$  от 120 до 350 мкм, ведёт к постепенному снижению плотности силицированных образцов до 2,40-2,50 г/см<sup>3</sup>. Автор отмечает, что ранее сформулированные в ТУ на ПГ-50 требования к пористой основе для силицирования не учитывают фактора размеров пор. При оптимальном размере пор 80-120 мкм, когда значения  $k_n$  достигают 1,4, плотность, содержание SiC и фазовый состав заготовки СГ может быть рассчитан по плотности исходной заготовки. Показана возможность использования рецептур, установленных расчётным путём, для получения высокоплотной карбидкремниевой керамики по технологии РСКК с высоким содержанием SiC и незначительными отклонениями от стехиометрического состава.

**Представленные автором в главе 3 основные закономерности изменения плотности и фазового состава карбидкремниевой керамики в зависимости от плотности и компонентного состава исходной**

заготовки, установленные с применением компьютерного моделирования, дают основание считать пункт 2 научной новизны диссертации доказанным.

В главе 4 исследованы процессы получения силицированного графита с использованием различной сырьевой базы. Автор предложил две новые технологические схемы получения пористой графитовой основы для силицирования. В первой схеме использовали пористый графит для силицирования, полученный на основе пекового кокса (наполнитель), высокотемпературного каменноугольного пека (связующее) и порообразователя NaCl. Для уточнения компонентного состава шихты проведены исследования влияния компонентного состава шихты на свойства силицированного графита. Определен оптимальный состав пористой графитовой основы, отвечающей всем сформулированным выше требованиям, (табл. 28, стр. 93 диссертации) а так же, как убедительно показано на рис. 44 (стр.96 диссертации), полностью пропитанной на стадии силицирования. Экспериментальные данные по влиянию пористости полностью совпадают с данными, представленными в главе 3. Во второй части главы рассмотрена технологическая схема получения пористого графита для силицирования на основе искусственного графита марки ГМЗ (наполнитель) и фенольной смолы СФ-012А (связующее).

Экспериментальные данные показывают, что сформулированные в диссертации требования к пористой графитированной основе для силицирования позволяют получить однородный силицированный графит с высокими физико-механическими характеристиками по более простой, экологически безопасной и экономически выгодной технологической схеме (таблица 29, стр.96 диссертации). Подтверждена показанная в главе 3 необходимость снижения количества как мелкой фракции наполнителя (-50 мкм), так и крупных частиц (+100 мкм) в исходном пресспорошке.

Таким образом, в ходе проведения модельных экспериментов, изложенных в главе 3, экспериментально установлено, что при размере пор порядка 80-120 мкм наблюдается максимум плотности. При разработке изложенных в главе 4 новых технологических схем получения силицированного графита с использованием представленных в главе 3 зависимостей, было также экспериментально подтверждено, что оптимальным размером транспортных пор, обеспечивающим полное прохождения кремния внутрь заготовки и максимальное содержание SiC в конечном материале, является диапазон 80-120 мкм

Представленные автором в главе 3 и 4 экспериментальные результаты, показывающие, что размеры пор, определяющие полноту пропитки пористой основы в технологии получения силицированного графита, составляют 80-120 мкм., а также сформулированные автором уточнённые требования к компонентному и гранулометрическому составу шихты пористой основы дают основание считать пункт 3 научной новизны диссертации доказанным.

В главе 5 изложена технологическая схема получения образцов жаропрочной карбидкремниевой керамики по технологии РСКК. Описаны эксперименты по получению карбидкремниевых материалов по технологии РСКК с использованием предложенных в гл.3 зависимостей для трехмерных композиций. Состав шихты подбирали в соответствии с результатами расчётов, приведённых в главе 3. Исследования показали, что высокими физико-механическими свойствами обладают образцы, с содержанием карбида кремния более 90 % (табл.36 стр. 106 диссертации). Лучший результат, как это следует из установленных в главе 3 закономерностей, показал образец с содержанием карбида кремния 98%. В результате проведенных исследований была разработана технологическая схема получения карбида кремния по технологии РСКК с содержанием фазы SiC до 98 масс.%, что подтвердило возможность использования предложенных графических карт.

Представленные в главе 5 результаты, подтверждающие возможность использования рецептур, установленных расчётным путём, для получения высокоплотной карбидкремниевой керамики по технологии РСКК с высоким содержанием SiC и незначительными отклонениями от стехиометрического состава дают основание считать пункт 4 научной новизны доказанным.

**В главе 6** описаны экспериментальные работы по получению тонкостенных трубных изделий из РСМК методом экструзии. Данный метод позволяет получать бездефектные изделия (анизотропные) при больших геометрических размерах (длина 700 мм и выше). Вследствие высокой твердости данных материалов, получение изделий сложной формы из них методом механической обработки не представляется возможным, ввиду чрезвычайной сложности и высокой стоимости процесса. Особенностью процесса являлось наличие высокоабразивного материала ( $\alpha$ -SiC) в шихте, что потребовало применения повышенного давления на выходе. В работе представлены подробные экспериментальные данные по созданию новой технологии: выбор пластификатора (табл. 37 стр.119), метода смешения шихты, смесителя, связующего, экструдера. В соответствии с данными, приведенными в главе 3, был подобран оптимальный компонентный состав шихты. Исследованы зависимость удельного давления формования от температуры рабочей зоны (табл. 54 стр.121), термообработка формованных изделий, распределение температуры по зонам экструдера (рис. 54, стр.122.). Представлены данные исследований процесса термообработки и силицирования образцов. Исследовали фазовый состав и микроструктуру труб. Для исследования микроструктуры полученных образцов на электронном микроскопе Hitachi TM3000 сделана серия снимков поверхности скола трубы при различном увеличении (рис.60, стр. 129 диссертации), убедительно показывающая, что снижение среднего размера зерна наполнителя с 30 мкм до 3 мкм привело к значительному повышению микрооднородности материала.

В результате отработки технологии, получены тонкостенные трубы длиной более 500 мм с содержанием фазы карбида кремния до 93 масс.%, фазы Si – порядка 7 масс.% и не имеющих свободного углерода. Результаты исследований и отработки технологии формирования тонкостенных длинномерных труб из карбида кремния, изложенные в главе 6, свидетельствуют о том, что впервые в отечественной практике разработан способ получения карбидкремниевых изделий сложной формы (тонкостенные длинномерные трубы) по технологии реакционносвязанного карбида кремния, включающий процесс экструзионного формования высоконаполненной шихты со средним размером зерна наполнителя 3 мкм. Таким образом, **пункт 5 научной новизны диссертации можно считать доказанным**

**Практическая значимость** выполненной работы подтверждена разработкой технологической схемы получения реакционносвязанного карбида кремния на основе тонкодисперсного карбида кремния со средним размером зерна порядка 30,0 мкм. Получены опытные образцы карбидкремниевой керамики с высокими физико-механическими ( $\sigma_c$  до 2235 МПа), теплофизическими свойствами и высоким содержанием SiC (до 98 масс.%). Разработаны технические условия (№ 2155-091-00200851-2015) и директивный технологический процесс (№ 00200851-231-2015) получения реакционносвязанного карбида кремния. Разработана технологическая схема получения изделий сложной формы - тонкостенных длинномерных труб из реакционносвязанного карбида кремния. Особенностью данной технологической схемы является применение метода экструзии для формования изделий. Определен оптимальный компонентный состав и технологические параметры процесса формования. Получены тонкостенные длинномерные трубы с содержанием фазы карбида кремния по массе до 90-93%.

**Достоверность результатов** обеспечена использованием современных аттестованных методов исследования, как это отмечено выше.

**Личный вклад диссертанта** подтверждается непосредственным участием на всех этапах выполнения работы.

Однако представленная работа не лишена некоторых недостатков:

1. В работе недостаточно представлены свойства новых графитовых материалов и экспериментальных углеродных образцов
2. Не проанализированы свойства различных модификаций SiC и влияние их на физико-механические свойства получаемых в работе карбидкремниевых материалов.

Приведенные замечания носят скорее характер пожеланий автору на будущее и не влияют на общую положительную оценку работы.

Диссертационная работа ПОРОДЗИНСКОГО ИГОРЯ АЛЕКСАНДРОВИЧА написана хорошим русским языком и представительно оформлена. Все выдвинутые положения четко сформулированы, обоснованы и доказаны. Автореферат и опубликованные материалы соответствуют диссертации. Диссертация выполнена на высоком научно-методическом уровне. Она полностью соответствует требованиям ВАК РФ, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, ПОРОДЗИНСКИЙ ИГОРЬ АЛЕКСАНДРОВИЧ, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Научный руководитель. лаборатории  
«Исследования алмазов, синтеза СТМ  
и определения соответствия изделий из них»  
ОАО «ВНИИАЛМАЗ»

д.т.н., профессор  
« 18 » сентября 2015 г.

*А.В. Ножкина* А.В. Ножкина

Подпись  
А.В. Ножкиной

«заверяю»  
« 18 » сентября 2015

*Руководитель службы  
управления персоналом*

