

Отзыв

официального оппонента Пантелеева Игоря Борисовича на диссертацию Фроловой Марианны Геннадьевны «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

Материалы на основе карбида кремния обладают уникальными свойствами: высокая прочность при изгибе, высокая твердость по Виккерсу, низкая плотность, низкий ТКЛР, стойкость к агрессивным средам и истирающим воздействиям. Карбидкремниевые материалы широко применяют во многих областях промышленности в качестве деталей машин и элементов установок, нагревательных элементов, абразивных элементов, режущих инструментов.

Диссертационная работа Фроловой Марианны Геннадьевны посвящена актуальной теме разработки армированного композиционного карбидкремниевого материала, обладающего высоким уровнем механических характеристик. В качестве основы используют матрицу из карбида кремния, а в качестве армирующего компонента – волокна карбида кремния, полученные методом силицирования углеродной ткани парами SiO.

Исследования в области разработки армированного карбида кремния активно ведутся уже много лет, однако многие проблемы так и не нашли решения. Сейчас эта тематика является крайне актуальной. Однако, синтез волокон карбида кремния является дорогостоящим и сложным в исполнении процессом, в России синтез волокон карбида кремния в промышленных не реализуют. В связи с этим поставленная автором цель диссертационной работы: разработка способа получения керамических композитов на основе карбида кремния, армированных волокнами карбида кремния, полученных методом силицирования углеродной ткани парами SiO, обладающих высоким уровнем свойств.

Анализ содержания диссертации

На отзыв представлена диссертация общим объемом 140 печатных страниц, содержащая 70 рисунков и 8 таблиц. Список используемой литературы содержит 143 наименования. Работа состоит из введения, пяти глав, заключения, списка используемой литературы и приложения.

Во **введении** обсуждается актуальность темы исследования диссертационной работы, сформулирована цель и задачи, представлена научная новизна и практическая значимость результатов работы.

В **первой главе** приведен обзор литературы по теме исследования. В нем представлен анализ источников, где рассмотрены результаты исследований керамических материалов на основе карбида кремния, особенностях получения порошков карбида кремния и керамических материалов на его основе, свойствах и областях применения.

Во **второй главе** приведены характеристики исходных компонентов (порошков карбида кремния, спекающих добавок, армирующих волокон), описание методик структурного и фазового анализа, измерение свойств керамических материалов. Приводится характеристика волокон карбида кремния, результаты исследования физико-химических и механических свойств (прочность при растяжении, модуль упругости, микротвердость, фазовый состав, содержание кислорода).

В **третьей главе** автором проведено исследование взаимодействия карбида кремния с оксидными спекающими добавками.

Взаимодействие изучали методом контактного взаимодействия иттрий-алюминиевого граната (YAG) и смеси оксидов иттрия и алюминия ($Y_2O_3-Al_2O_3$ (3:5)) в интервале от 1000 до 1800°C. После проведения эксперимента методом рентгенофазового анализа было установлено, что взаимодействие характеризуется сложным фазовым составом продуктов кристаллизации расплава, образующегося при температурах 1700°C и 1680°C: с YAG продуктами реакции являются SiO_2 , Y_2O_3 , $Y_4Al_2O_9$; с $Y_2O_3-Al_2O_3$ (3:5) – $Y_3Al_5O_{12}$, $Y_4Al_2O_9$, Y_2C_3 .

В четвертой главе автором проведен подбор технологических условий для получения плотной керамики из карбида кремния. Исследование проводили на образцах керамики из порошков карбида кремния, полученных разными методами, варьируя содержание спекающих добавок. Экспериментально установлено, что для получения плотной карбидкремниевой керамики методом горячего прессования являются следующие технологические параметры: температура обжига 1850 °С, содержание спекающих добавок 10 мас. %, давление 30 МПа.

Изучено влияние морфологии и размера частиц исходных порошков карбида кремния на прочность при изгибе керамических образцов. Исследования проводили на образцах керамики из порошков М5 ВАЗ (3-5 мкм), Saint Gobain (1 мкм), СВС ИСМАН (100-400 нм). Установлено, что сравнительно высокими свойствами обладают образцы керамики из СВС порошка – 390 МПа, Saint Gobain – 370 МПа. Наиболее низкое значение прочности при изгибе у образцов из М5 – 295 МПа ввиду крупных размеров частиц и наличием большого содержания примесей (согл. ГОСТ).

Пятая глава посвящена получению композиционного материала на основе карбида кремния, армированного волокнами карбида кремния. Установлена зависимость механических и физико-химических характеристик от содержания армирующих волокон в композите. Экспериментально установлено, что увеличение содержания армирующих волокон (до 10 мас. %) приводит к увеличению механических характеристик в 1,5 раза (характер зависимости близок к линейной).

Достоверность материалов, изложенных в диссертации Фроловой М.Г., подтверждается экспериментальными результатами измерения механических и физико-химических свойств (прочность при изгибе, критический коэффициент линейного расширения, термический коэффициент линейного термического расширения, плотность), полученных на аттестованном современном оборудовании, и согласованностью с результатами, полученными и опубликованными другими авторами в области разработки и исследования карбидкремниевых материалов.

Обоснованность научных положений и выводов, сформулированных в работе, подкреплена обсуждением полученных результатов на международных и российских конференциях. Результаты работы представлены в 25 научных публикациях российских и зарубежных изданиях, рецензируемых WoS, Scopus и РИНЦ, из них 4 статьи, рекомендованных ВАК, 2 патента РФ.

Научная новизна диссертационной работы Фроловой М.Г. заключается в том, что:

1) автором предложен способ получения композита на основе карбида кремния, армированного волокнами карбида кремния, полученными методом силицирования углеродной ткани парами SiO, с высоким уровнем механических характеристик. Экспериментально установлено, что увеличение содержания армирующих волокон (до 10 мас. %) приводит к увеличению механических характеристик в 1,5 раза (характер зависимости близок к линейной);

2) впервые представлены исследования свойств и состава армирующих волокон карбида кремния, полученных методом силицирования углеродной ткани парами SiO. Установлено, что волокно карбида кремния обладает следующими свойствами: прочность при растяжении 1500 ± 120 МПа, модуль упругости 110 ± 10 ГПа, микротвердость $10,7 \pm 0,4$ ГПа, содержание кислорода не более 2 мас. %;

3) установлено, что взаимодействие карбида кремния со спекающими добавками (YAG, $Y_2O_3-Al_2O_3$ (3:5)) характеризуется образованием расплава сложного состава при температуре существенно ниже температуры плавления добавок ($1700^\circ C$ с YAG, $1680^\circ C$ с $Y_2O_3-Al_2O_3$ (3:5)), что подтверждено фазовым анализом продуктов кристаллизации;

4) установлено влияние дисперсности и морфологии исходных порошков карбида кремния, полученных разными методами, на физико-химические и механические свойства неармированных образцов керамики из карбида кремния. Показано, что в сравнении свойств керамики из порошков карбида кремния сферической и осколочной формы частиц, порошки карбида кремния, имеющие сферическую форму и размер частиц 100-400 нм

(порошок карбида кремния СВС (ИСМАН)) способствуют получению керамики с относительно высоким уровнем свойств (плотность $3,22 \pm 0,01$ г/см³, прочность при изгибе 390 ± 22 МПа).

Практическую значимость работы подтверждают полученные патенты РФ, а также то, что разработан способ получения композита на основе карбида кремния, армированного волокнами карбида кремния, полученными силицированием углеродной ткани парами SiO. Полученные в ходе работы результаты позволяют рекомендовать данный материал для использования в зонах высоких температур (до 1500°C) и повышенных истирающих воздействиях.

Замечания по работе.

1. Твердость корунда составляет 20-25 ГПа, а карборунд тверже его. Почему же у автора «...волокна SiC_f обладают ... микротвердостью $10,7 \pm 0,4$ ГПа...»?

2. Раздел обзора литературы 1.3.2 Получение монокристаллического карбида кремния методами Лели и ЛЭТИ не содержит описания метода ЛЭТИ. А в источнике [25] фамилии Цветков и Таиров отсутствуют. Может, имелась в виду книга Таиров Ю.М., Цветков В.Ф. Технология полупроводниковых и диэлектрических материалов. СПб.: Издательство "Лань", 2002, 424 с.?

3. На стр.76. автор пишет: «Добавку YAG (итрий-алюминиевый гранат) получали методом соосаждения солей $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ и $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ». Но таким методом после соосаждения можно получить только смесь гидроксидов иттрия и алюминия. Что-то автор не договаривает.

4. На рисунках 58-61 (стр. 110-111) представлены зависимости прочности при изгибе композитов SiC/SiC_f от содержания армирующего компонента. Логично было бы достигнуть максимума на графиках, т.е. увеличивать дальше содержание волокон SiC_f, но этого не сделано. Почему?

Заключение

Считаю, что диссертационное исследование Фроловой Марианны Геннадьевны является законченной научно-квалификационной работой, выполненной автором самостоятельно, в которой на основании проведенных

экспериментальных исследований приводится решение научной задачи: разработка керамических композитов на основе карбида кремния, армированных волокнами SiC_f , обладающих высоким уровнем механических характеристик, что имеет существенное значение для материаловедения материалов на основе карбида кремния.

Тема и содержание диссертации Фроловой М. Г. полностью соответствуют паспорту специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов и требованиям п.п. 9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», предъявляемым к кандидатским диссертациям, утвержденным постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 года № 842.

Автор диссертационной работы Фролова Марианна Геннадьевна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11. – Технология силикатных и тугоплавких и неметаллических материалов.

Официальный оппонент:

И. Б. Пантелеев

Пантелеев Игорь Борисович, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)»
Специальность докторской диссертации 05.17.11 –Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Адрес: 190013, Россия, г. Санкт-Петербург, Московский проспект, 26.

Тел.: 8 (812) 494-93-75

E-mail: panteliev@inbox.ru

Подпись *Пантелеев Игорь Борисович*
Удостоверяю:
Начальник отдела кадров *Ширяева А.А.*