«УТВЕРЖДАЮ»

Генеральный директор

ЗАО «НТЦ «Бакор»

доктор технических наук

_____ Б.Л. Красный

«20» февраля 2015 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Житнюка Сергея Викторовича
«Керамика на основе карбида кремния, модифицированная добавками эвтектических составов»,
представленную на соискание ученой степени
кандидата технических наук
по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Актуальность темы диссертационной работы.

Развитие экономики Российской Федерации как миро предполагает, в том числе, разработку технологий новых материалов различных классов (металлы, керамика, полимеры, композиты), обладающих высокими физико-механическими свойствами.

В диссертационном исследовании показано, что, несмотря на существование необходимых для конкретных задач материалов, поиск современных решений не прекращается. Это связано с изменением областей применения тех или иных изделий. Наиболее широко востребованными оказываются керамические материалы благодаря совокупности уникальных свойств. При этом наиболее важны показатели механической прочности, трещиностойкости, износостойкости, твердости, химической стойкости. Среди бескислородных материалов, одним из наиболее перспективных видов керамических материалов является керамика на основе карбида кремния.

Автор прав в своем утверждении о том, что керамика на основе карбида кремния на настоящий момент изучена достаточно хорошо. Тем не менее, актуальными остаются проблемы, связанные, в первую очередь, с высокой ресурсо- и энергоемкостью технологии получения представленных материалов.

Этот факт предполагает поиск создания более эффективного способа регулирования микроструктуры керамики с высокими физико-механическими свойствами, формирующейся в обжиге, а также снижения себестоимости и повышения качества готовых изделий. Одним из перспективных путей решения поставленной задачи является использование в качестве модификаторов добавок эвтектических составов, позволяющих понизить температуру спекания карбидкремниевой керамики.

Автором приведен подробный список ученых, как отечественных, так и зарубежных, которые внесли значительный вклад в технологию разработки материалов на основе карбида кремния. Известно, что для подобной керамики, упрочненными дисперсными частицами SiC, как вопросы снижения температуры спекания, так и принципы выбора добавок, позволяющих создать равномерно-кристаллическую беспористую структуру, установлены не в полной мере.

Таким образом, тема диссертационной работы Житнюка Сергея Викторовича, посвященной созданию конструкционных керамических материалов на основе карбида кремния, модифицированных эвтектическими добавками различной природы, обладающих высокими физико-механическими свойствами, ***является, несомненно, актуальной.*** Актуальность темы диссертационной работы С. В. Житнюка подтверждает и ее финансовая поддержка Министерством образования и науки РФ в рамках проектной части Государственного задания.

Содержание, научная новизна, обоснованность и достоверность научных положений, результатов и выводов диссертации.

Представленная работа написана хорошим языком и состоит из пяти глав, включающих в себя введение, обзор литературы, экспериментальную части, обсуждение результатов и выводы.

Во введении обоснованы актуальность работы, поставлены цель и задачи, охарактеризованы положения, которые автор выносит на защиту.

В первой главе сообщаются основные сведения, имеющиеся в литературе и касающиеся предмета исследования. Рассмотрены работы, посвященные снижению температуры спекания керамики на основе карбида кремния. Одним из наиболее эффективных методов решения указанной задачи является введение в состав добавок эвтектических составов.

На основании аналитического обзора литературных данных поставлены основные задачи работы.

В экспериментальной части (вторая глава) приводятся методики синтеза и анализа структуры и свойств полученных материалов.

Использование эвтектик, содержащих оксиды бора и титана, не позволило автору добиться удовлетворительных результатов с точки зрения относительной плотности и прочности материала даже с применением горячего прессования.

Учитывая данные термодинамических расчетов, автор выбрал эвтектические композиции, содержащие оксиды, не подверженные карбидизации при температуре 1900 °C. Таковыми стали $CaO – Al_2O_3 – Y_2O_3$, $MgO – Al_2O_3 – Y_2O_3$ и $Al_2O_3–ZrO_2$.

В работе использовали карбид кремния со средним размером зерен 4 – 6 мкм и нанопорошок карбида кремния со средним размером частиц 45 – 55 нм (*н*-SiC). Добавки вводили в количестве 15 и 20 мас. % в порошок карбида кремния.

Определены свойства образцов, синтезированных в среде аргона при температуре 1900 °C.

Для улучшения физико-механических характеристик керамики исследовали двухфракционные и трехфракционные составы. Оптимальной для применения в качестве конструкционной признана керамика, содержащую 30 об. % добавок и 20 об. % *н*-SiC. Определены свойства, важные для конструирования бронезащиты – вязкость разрушения, модуль упругости, микротвердость, которые оказались на высоком уровне. Синтезированная керамика характеризуется трещиностойкостью 4,2 $МПа·м^{1/2}$, модулем упругости 360 ГПа, твердостью по Виккерсу 18,8 ГПа, перспективная для применения в качестве конструкционной, в том числе и как бронематериал.

Автор выполнил большой объем теоретических и экспериментальных исследований, результаты которых представлены и обсуждены в четвертой главе и завершаются выводами в пятой главе.

Независимо от вида добавки, вводимого ее количества показатели механической прочности выше для образцов, содержащих нанодисперсный карбид кремния, который изменяет механизм разрушения материала. Введение в состав керамики наночастиц приводит к формированию структуры материала по типу «композит в композите».

Особенности спекания керамики исследованы на материале, показавшем наилучшие механические свойства. Результаты физико-химических исследований показывают, что химический и фазовый составы алюмомагнезиальной шпинели и ИАГ не претерпевают изменений после обжига. Это дает возможность сделать вывод о том, что основным механизмом, отвечающим за уплотнение, является перегруппировка частиц SiC в расплаве, образующемся в результате плавления эвтектических добавок.

Список литературы содержит 107 наименований.

К несомненным достоинствам работы следует отнести комплексный аналитический подход при интерпретации полученных результатов, включающий не только сочетание нескольких методов исследования, но и применение методов расчета термодинамических характеристик исследуемых оксидов, которые позволили дать априорную оценку их карбидизации при высоких температурах.

Научная новизна работы заключается в выявлении закономерностей формирования микроструктуры керамики на основе карбида кремния при использовании эвтектических добавок, позволившие выбрать состав, обеспечивший понижение температуры спекания до 1900 °С.

Автором показано, что введение в состав материала наночастиц карбида кремния приводит к формированию структуры материала по типу «композит в композите». Сферическая форма и малый размер армирующих элементов приводят к тому, что упрочняющий эффект за счет отклонения трещины будет минимальным, и единственным механизмом повышения прочности оказывается

упругое объемное смещение (которое можно охарактеризовать как «пиннинг») трещины.

Установлено и подтверждено термодинамическими расчетами, что при температурах до 1900 °С оксиды кальция, магния, алюминия, циркония и иттрия в составе эвтектики, содержащей оксид алюминия, не образуют карбидов, что делает их перспективными в качестве модифицирующих добавок при жидкофазном спекании карбида кремния.

Диссертантом выявлено, что по эффективности влияния на процессы спекания керамики на основе карбида кремния, исследованные эвтектические добавки могут быть расположены в ряд: $MnO – TiO_2 < CaO – B_2O_3 – SiO_2 < CaO – Al_2O_3 – Y_2O_3 < Al_2O_3 – ZrO_2 < MgO – Al_2O_3 – Y_2O_3$.

Установлено, что фазовый и гранулометрический составы обожженного материала, содержащего модификатор $MgO – Al_2O_3 – Y_2O_3$, не изменяются по сравнению с показателями исходной шихты. Это позволяет предположить, что основным механизмом, отвечающим за эффективное уплотнение такого материала, является перегруппировка частиц SiC в расплаве, образующемся в результате плавления эвтектических добавок.

Практическая значимость полученных результатов заключается в том, что на основе карбида кремния с размером зерна 3 – 6 мкм при введении 30 об. % эвтектической добавки состава, мас. %: MgO – 6,1; Al_2O_3 – 43,0; Y_2O_3 – 50,9 и 20 об. % ультрадисперсного SiC после обжига в среде аргона при 1900 °С и выдержке 3 ч. синтезирована керамика с пределом прочности при трехточечном изгибе 450 ± 25 МПа, трещиностойкостью 4,2 МПа·м$^{1/2}$, модулем упругости 360 ГПа, твердостью по Виккерсу 18,8 ГПа, перспективная для применения в качестве конструкционной, в том числе и как бронематериал.

Установлено, что достичь максимальной плотности и высокого уровня физико–механических свойств возможно, используя трехфракционные упаковки при объемном соотношении крупной, средней и мелкой фракции, равном 50:30:20.

К работе имеются следующие замечания:

1. Автор разработал технологию керамики на основе карбида кремния с эвтектическими добавками, которую предлагает применять как материал для создания элементов бронезащиты. В данном случае хорошо было бы подтвердить свою разработку актами о внедрении, опытно-промышленными испытаниями и т.д.

2. По мнению ведущей организации, список литературных источников, использованных в работе, мог бы быть некоторым образом расширен.

3. Результаты, полученные в диссертации, не защищены патентами.

Указанные выше замечания носят, в основном, рекомендательный характер и не снижают общей положительной оценки работы.

Общая оценка содержания диссертации. Материалы, изложенные в диссертационной работе, полностью отражены автором в 12 работах, в том числе в 2 работах – в изданиях, входящих в Перечень ведущих рецензируемых журналов и изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ, и доложены на авторитетных научных конференциях с отечественным и международным участием. Автореферат и публикации достаточно полно отражают содержание диссертации.

Диссертация соответствует паспорту специальности научных работников 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов в части п.1 формулы специальности: «Силикатные и тугоплавкие материалы (СиТНМ), включающие: по химическому составу – оксиды, их соединения, карбиды; по структуре слагающих фаз – аморфные и кристаллические (монокристаллические, поликристаллические, нанокристаллические); по особенностям технологии, строению и функциональному назначению – керамика и композиционные материалы на основе СиТНМ, композиционные керамические, нанокомпозиционные»;

В части п.2 формулы: «Физико-химические принципы технологии материалов и изделий из СиТНМ, включают стадии подготовки исходных материалов, смешивания и гомогенизации компонентов, формования заготовок или изделий, их упрочнения, высокотемпературных процессов. Ресурсо- и энергосбережение…»;

В части п.4 формулы: «Решение проблемы «состав-структура-свойство» для конденсированных полидисперсных систем…»;

В части п.1, п. п. 1.2 Области исследований: «1.1. Физико-химические основы технологии и свойства материалов и изделий. Материаловедение. Применение.

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…»

Диссертационная работа С. В. Житнюка «Керамика на основе карбида кремния, модифицированная добавками эвтектического состава» является законченной научно-квалификационной работой, отвечающей требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, в соответствии с п.9 «Положения о присуждении ученых степеней» (Постановление Правительства РФ от 24.09.2013 № 842). Диссертация С. В. Житнюка содержит научно обоснованные технические решения, имеющие существенное значение для технологии тугоплавких неметаллических материалов в области создания керамики на основе карбида кремния. Диссертантом решены задачи, связанные с получением материала на основе карбида кремния, модифицированного добавками эвтектического состава, обладающего пониженной температурой спекания и высоким уровнем физико-механических свойств. Кроме того, в работе использованы исходные материалы, цена которых значительно ниже по сравнению с модификаторами, применяемыми за рубежом.

Таким образом, по своей новизне, актуальности темы, объему и достоверности экспериментальных результатов, глубине выводов и практической значимости диссертация полностью соответствует требованиям ВАК, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а диссертант Житнюк С. В. заслуживает присвоения ученой степени кандидата технических наук по

специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Диссертация рассмотрена, отзыв заслушан и одобрен на заседании научно-технического совета ЗАО «НТЦ «Бакор», протокол №2 от 20 февраля 2015 года.

Председатель заседания,
Заместитель генерального
директора по науке, кандидат
технических наук В.П. Тарасовский

Секретарь заседания,
кандидат технических наук В.А. Черников

Закрытое акционерное общество «Научно-технический центр «Бакор» (ЗАО «НТЦ «Бакор»)
142171, г. Москва, г. Щербинка, ул. Южная, д. 17; тел. 8-(495)-502-78-17;
http://www.ntcbakor.ru/