

«УТВЕРЖДАЮ»

Директор ИМЕТ РАН

И. Н. Корнин РАН



В. С. Комлев

2019 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу Швецова Алексея Анатольевича «Исследование взаимодействия углерода с расплавом кремния в процессе получения силицированного графита», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальностям 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов и 05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Актуальность темы диссертационной работы

Диссертационная работа Швецова Алексея Анатольевича посвящена исследованию взаимодействия углерода с расплавом кремния в процессе получения силицированного графита. Углерод-карбидокремниевые материалы (УККМ) благодаря совокупности свойств - относительно высокой окислительной стойкости и устойчивости в агрессивных средах (расплавы металлов и сплавов, расплавы оксидов, газовые потоки с высоким содержанием азотных и сернистых соединений), возможности регулирования коэффициента термического расширения, высокой прочности, - имеют перспективы все большего распространения в мировой практике. Одним из представителей такого класса материалов, является силицированный графит (СГ), получаемый пропиткой расплавом кремния углеродной основы. В настоящее время в России разработка технологий получения новых материалов, в том числе и материалов на основе искусственного графита (являющимся углеродной основой для силицирования), осуществляется в условиях постоянного изменения сырьевой базы. Очевидно,

что получение силицированного графита из новых сырьевых углеродных материалов обусловливает необходимость выявления основных стадий механизма образования карбида кремния при их жидкофазном силицировании, установления закономерностей, определяющих процессы на каждой стадии. Это обеспечит возможность корректировки выбора углеродного материала (в частности использовать углеродные материалы с более узкими капиллярами, характерными для мелкозернистой пористой углеродной основы и углерод-углеродных материалов с тонкими поровыми каналами между стержнями и жгутами, узких пор между отдельными филаментами), кремния и технологических параметров процесса силицирования. В конечном итоге знание основных закономерностей, протекающих на отдельных стадиях силицирования углеродного материала, позволит связать характеристики его пористой структуры с особенностями взаимодействия с расплавом кремния (характером растворения углерода, изменением вязкости Si от содержания углерода и т.д.).

Таким образом, представленная диссертационная работа, цель которой состоит в определении основных стадий процесса образования карбида кремния при жидкофазном взаимодействии углерода с кремнием и уточнении основных факторов, влияющих на этот процесс, является актуальной.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа состоит из введения, обзора литературы, методической части, экспериментальной части, совмещённой с обсуждением результатов, основных выводов и списка литературы из 152 наименований. Работа изложена на 220 страницах машинописного текста, содержит 20 таблиц, 78 рисунков и 47 формул.

Во введении изложены обоснование актуальности темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, которые автор решал для достижения поставленной цели: 1. Исследование особенностей процесса силицирования изотропных пековых коксов; 2. Определение влияния температуры обработки карбонизированной среднезернистой коксо-пековой композиции на ее характеристики; 3. Исследование зависимости процесса силицирования

среднезернистого углеродного материала от структурных характеристик; 4. Установление стадий механизма карбидообразования при взаимодействии углерода с различной надкристаллитной структурой с расплавом кремния; 5. Исследование влияния примеси железа в углеродном наполнителе на дефектность силицированного графита.

Показано, что основными задачами при создании углерод-карбидокремниевых материалов является установление стадий механизма карбидообразования, а также выявление влияния структурных характеристик исходных углеродсодержащих веществ на их взаимодействие с расплавом кремния, вследствие постоянно меняющейся сырьевой базы. Представлены научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе представлен обзор литературы, в котором рассмотрены работы, посвящённые изучению карбидообразования в процессе жидкофазного силицирования углеродных материалов, с различной степенью совершенства кристаллической структуры углеродного наполнителя. Отражены различные мнения исследователей о лимитирующем факторе процесса образования SiC – а) диффузия реагентов через SiC, б) механизм растворения-осаждения. Отмечено существенное влияние на тепловые, химические и кинетические явления в процессе образования SiC примесей, содержащихся в значительном количестве в каждом из компонентов (графитированный наполнитель, кокс от связующего и кремний). На основании выполненного анализа показано, что проблему создания углерод-карбидокремниевого композиционного материала, содержащего углеродную составляющую, обеспечивающую высокую термопрочность материала и низкий коэффициент трения, обладающего монолитным карбидным каркасом, низким содержанием свободного кремния и возможностью получения крупногабаритных деталей, можно решить, используя технологию получения силицированного графита типа СГ-П, которая позволяет в широких пределах варьировать свойства материала.

На основании аналитического обзора литературы сформулированы выводы, на основании которых определены основные задачи работы.

Во второй главе приведены характеристики исходных материалов: графита, стеклоуглерода и пирографита, а также квазимонокристаллов графита. Описаны методы получения лабораторных образцов углеродных заготовок для силицирования, высокотемпературной обработки и получения материалов. В работе использовали современное лабораторное оборудование для анализа микроструктуры, фазового состава, а также измерения свойств полученных материалов. Для выявления внутренних дефектов и непропитанных областей после силицирования описана методика рентгеновской просвечивающей дефектоскопии образцов и изделий из силицированного графита.

В третьей главе изложены экспериментальные результаты исследования процесса силицирования изотропных пековых коксов, влияния температуры обработки карбонизованной среднезернистой коксо-пековой композиции на ее характеристики. Приведены зависимости различных параметров процесса силицирования среднезернистого углеродного материала от структурных характеристик, данные по исследованию основных стадий образования карбида кремния при жидкофазном силицировании углеродных материалов, а также влиянию примеси железа в углеродном наполнителе на дефектность силицированного графита. Эксперименты по кинетике роста слоя карбида кремния выполнены на модельных образцах стеклоуглерода с изотропной структурой и квазимонокристалле графита с анизотропной структурой. При температуре плавления кремния и времени выдержки 30 мин толщина карбидного слоя на стеклоуглероде и квазимонокристалле составила соответственно 5 и 500 мкм. Показано, что существенный вклад в общий процесс карбидообразования вносит кинетика взаимодействия углерода с расплавом кремния. Оценки коэффициента диффузии углерода в слоях карбида кремния, формирующихся на стеклоуглероде и квазимонокристалле графита, отличаются на 4 порядка. Предполагается, что данный эффект обусловлен переходом в расплав не только углерода в атомарном состоянии, но также в виде микрогруппировок.

Стадии образования карбида кремния иллюстрируют эксперименты, выполненные с использованием пористых углеродных материалов при температуре более 1800°C в условиях резкой остановки процесса силицирования посредством поднятия образца из расплава кремния после выдержки в течение 5 и 1800 с от начала процесса. В течение 1 мин выдержки происходит быстрый рост первого слоя и на его поверхности образуются достаточно крупные ограненные кристаллы SiC. Первый поликристаллический карбидный слой у края капли имеет меньшую ширину и число отдельных кристаллов в нём также значительно меньше. В первом поликристаллическом карбидном слое возникают трещины, по которым кремний поступает на границу со стеклоуглеродом и продолжается образование поликристаллического SiC. Основными стадиями образования карбида кремния, вероятно, являются: взаимодействие углерода с кремнием путем растворения в кремнии атомарного углерода и перехода в расплав микрогруппировок углерода, гомогенное и гетерогенное зародышеобразование на микрогруппировках мелких кристаллов карбида кремния – поликристаллического первого слоя карбида кремния; зарождение на границе раздела первого поликристаллического слоя карбида кремния и кремния зародышей второго слоя отдельных кристаллов карбида кремния, их рост за счет переноса углерода через первый поликристаллический слой и кремний, находящийся в зазорах между мелкими кристаллами SiC (вследствие диффузии C), процессы рекристаллизации как первого, так и второго карбидного слоев.

В главе 3, также, приводится уточнение механизма зародышеобразования при жидкофазном силицировании углеродных материалов. Образование зародышей карбида кремния может происходить: а) за счет гомогенного зародышеобразования из пересыщенного раствора углерода в кремнии, б) путем гетерогенного зародышеобразования на микрогруппировках углерода в расплаве кремния, в) посредством поверхностной диффузии атомов кремния как по графеновым слоям, так и по дефектным участкам межкристаллитных границ.

В завершающей части главы 3 рассмотрены возможные физико-химические основы механизмов появления брака в изделиях из силицированных

графитов. Исследование микроструктуры показало, что причиной появления макротрешин в дефектных деталях из силицированного графита также может являться зарождение микротрешин в инородной фазе из-за различного температурного коэффициента линейного расширения элементов, входящих в её состав.

В заключение главы 3 представлены сформулированные соискателем выводы.

Новизна научных положений диссертации заключается в следующем:

1. Установлена зависимость образования дефектов структуры силицированных образцов на основе термообработанных изотропных коксов с изменением значения микротекстурного параметра, а также уровнем микродеформаций структуры углерода.
2. Экспериментально установлено, что максимальное содержание карбida кремния наблюдается с увеличением доли призматических плоскостей углеродных структур в УМ.
3. Определено содержание углерода в расплаве кремния при различных временах контакта кремния с УМ, имеющих различную надкристаллитную структуру. Значительное пересыщение углеродом расплава кремния, свидетельствует об отсутствии равновесия и наличии микрогруппировок углерода в расплаве кремния.
4. Показано, что стеклоуглерод на начальных стадиях взаимодействия с расплавом кремния является более реакционно способным, нежели пирографит, несмотря на различную толщину карбидного слоя. Обнаруженные неровности на границе взаимодействия стеклоуглерод-расплав кремния свидетельствуют о переходе углерода в жидкий кремний и образовании в расплаве зародышей SiC.
5. Установлен немонотонный характер изменения размеров кристаллов SiC первого и второго карбидного слоя.

Практическая значимость результатов работы

В настоящее время в России разработка технологий получения новых материалов осуществляется в условиях постоянного изменения сырьевой базы.

Это касается и материалов на основе искусственного графита, из которого получают углеродную основу для силицирования. Для получения из новых сырьевых материалов силицированного графита необходимо более полное понимание механизма образования карбида кремния при жидкофазном силицировании углеродных материалов, которое имеет не только теоретическое, но и практическое значение.

Результаты исследований легли в основу разработки технологии получения среднезернистого силицированного графита марки СГ-П, который производится в АО «НИИграфит». Составлен технологический процесс ТП 00200851-230-2014.

Результаты работы нашли применение в учебном процессе при организации подготовки бакалавров по направлению 18.03.01 и магистров по направлению 18.04.01 Химическая технология в ФГБОУ ВО РХТУ им. Д. И. Менделеева.

Основные замечания по работе

1. В списке литературы, в основном приведены статьи и книги, опубликованные до 2000 г, современные источники по образованию карбида кремния за последние 5-10 лет отражены недостаточно (например, отсутствует ссылка О.Ю. Сорокин «К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ВЗАЙМОДЕЙСТВИЯ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ С КРЕМНИЕМ (обзор) // Авиационные материалы и технологии, 2015.), ссылка Minnear, W.P. "Interfacial energies in the Si/SiC system and the Si+C reaction." J Amer Ceram Soc 65:C10-C11 (1982) повторяется (№61 и 129).

2. На стр.107 и 119 некорректно указано, что в работе использовали методы рентгеноструктурного анализа и «Метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии» («энергодисперсионный анализ» «электронно-дисперсионного анализов» /стр.181/ путают с использованием энергодисперсионного детектора). На самом деле речь идёт о рентгенофазовом анализе и методе локального рентгеноспектрального анализа (разработанного И.Б.Боровским). В формуле

Селякова-Шерера (стр.108) полная ширина рефлекса (FWHM –Full Width at Half Maximum/полная ширина на 0,5 высоты) неправильно обозначена как «половина ширины рефлекса».

3. В подписях к рисункам 3.3, 3.4 физический смысл выражения «трехмерных отражений (101) и (112)» не адекватен; рентгеновские дифрактограммы на 3.39, 3.40 автор, некорректно относит к «рентгеновским спектрам». В Таблице 3.9 (и в методике определения, стр.118) не указаны единицы измерения содержания фаз в силицированных образцах квазимонокристалла графита и пирографита. Нет объяснения существенно более высокого содержания остаточного кремния в образцах пирографита (18,0) чем в квазимонокристалле графита (8,1), если «Реакционная способность пироуглерода выше, чем у квазимонокристалла».

4. «Число центров кристаллизации (ЧЦК)» определяется в работе по числу отдельных кристаллов, что не обосновано.

5. Физический смысл термина «двуухмерный слой» при рассмотрении образования 1-го и 2-го карбидного слоёв не ясен.

6. Замечания по оформлению работы. В тексте работы большое количество пробелов между словами, что создает неравномерность текста по объему, имеются пустые страницы 204 и 227. Подписи к рисункам и название таблиц оформлены не в соответствии с ГОСТ 2.105-95 Единая система конструкторской документации (ЕСКД). Общие требования к текстовым документам. В подписях к рисункам 3.23-3.41 следовало указывать, что это СЭМ изображение или микрофотография. В тексте встречаются опечатки и ошибки, например, автор пишет °С то слитно с цифрами, то через пробел, номера Рис. 3.45. и 3.46 повторяются, «...статочного» (стр.172) вместо остаточного.

Сделанные замечания не затрагивают основные результаты и выводы работы, и не снижают общую положительную оценку диссертации Швецова А.А., являющейся законченной научно-квалификационной работой, в которой на основании выполненных автором исследований, изложены новые научно обоснованные технические и технологические решения.

Заключение

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям диссертация Швецова А.А. соответствует паспортам специальностей научных работников 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов (пп. 1, 2 и 4 формулы специальности и п. 1.2 области исследований) и 05.17.07 – Химическая технология топлива и высокозэнергетических веществ (по формуле специальности и пп. 10 и 11 области исследований):

Формулы специальности (05.17.11):

п.1: В качестве объектов исследования: «Силикатные и тугоплавкие неметаллические материалы (СиТНМ), включающие: по химическому составу – неметаллические углеродсодержащие материалы, карбиды, по структуре слагающих фаз – кристаллические (поликристаллические), по особенностям технологии, строению и функциональному назначению – керамика, огнеупоры, композиционные материалы на основе СиТНМ (композиционные керамические)».

п. 2: «Физико-химические принципы технологии материалов и изделий из СиТНМ, включают стадии подготовки исходных материалов, смешивания и гомогенизации компонентов, формования заготовок или изделий, высокотемпературных процессов». Конструирование изделий «Технологические схемы производства материалов и изделий, применяемое оборудование».

п. 4: «Решение проблемы «состав-структура-свойство» для конденсированных поли- и монодисперсных систем»;

Области исследований (05.17.11): п. 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...); смешивание компонентов; формование заготовок; процессы обжига и спекания...»;

Формулы специальности (05.17.07): «...фундаментальные и прикладные исследования в области химии и технологий переработки каменных углей и продуктов их переработки», «...синтез и технологии специальных продуктов с повышенной эффективностью действия и эксплуатационной надежностью»;

Области исследований (05.17.07): пп. 7: «Физико-химические методы исследования нетопливных продуктов на базе углей разной степени углефикации», пп. 10, 11: «... технологии производства углеродных материалов различного назначения», «...Новые технологии производства специальных продуктов», «Научные основы и закономерности физико-химической технологии и синтеза специальных продуктов...».

Диссертационная работа Швецова Алексея Анатольевича является научно-квалификационной работой, имеющей новые, научно обоснованные технические и технологические решения, как для производства силицированных графитов (в том числе из новых сырьевых материалов), так и для производства карбидокремниевой керамики конструкционного и огнеупорного назначения, представляющие существенное значение для отечественного производства данного класса материалов.

По материалам диссертации опубликовано 19 работ, в том числе 7 статей в научных журналах, рекомендованных ВАК при Министерстве науки и высшего образования Российской Федерации и 12 тезисов докладов на Всероссийских и Международных конференциях.

Автореферат полностью и правильно отражает основное содержание диссертации.

Все вышеизложенное позволяет заключить, что диссертационная работа Швецова Алексея Анатольевича «Исследование взаимодействия углерода с расплавом кремния в процессе получения силицированного графита» соответствует требованиям п. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней» (в соответствии с постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 г. с изменениями от 21.04.2016 г. № 335), предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата технических наук, а ее автор, Швецов Алексей Анатольевич, заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата технических наук по специальностям 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов и 05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических веществ.

Диссертационная работа Швецова Алексея Анатольевича «Исследование взаимодействия углерода с расплавом кремния в процессе получения силицированного графита» заслушана, отзыв обсужден и утвержден на

заседании расширенного коллоквиума лаборатории Физико-химического анализа керамических материалов ИМЕТ РАН 17.04.2019, Протокол заседания №1.

Отзыв составили:

Каргин Юрий Федорович,

д.х.н., г.н.с., заведующий лабораторией Физико-химического анализа керамических материалов ИМЕТ РАН, тел.: (495)114-54-18, email: yukargin@imet.ac.ru

Лысенков Антон Сергеевич,

к.т.н., с.н.с. лаборатории Физико-химического анализа керамических материалов ИМЕТ РАН, тел.: (495)114-54-18, email: alysenkov@imet.ac.ru

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт
металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук
119334, Россия, Москва, Ленинский проспект, д. 49
E-mail: imet@imet.ac.ru,

Web: <http://www.imet.ac.ru/>

Тел.: +7(499) 135-20-60; +7 (499) 135-86-80

Подписи Каргина Ю.Ф., Лысенкова А.С. удостоверяю:

Главный специалист о/к Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А.Байкова РАН



М.Ю.Шиман