

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА
на диссертационную работу Швецова Алексея Анатольевича на тему:
«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 диссертации

В настоящее время существует стабильная потребность в композиционных и конструкционных материалах, использующихся в различных отраслях промышленности: атомная энергетика, авиа- и ракетостроение, нефтегазовый комплекс, машиностроение, металлургия, химическая промышленность и т.д. В мировой практике все большее распространение получают углерод-карбидокремниевые материалы (УККМ) благодаря их уникальным свойствам: высокой окислительной стойкости, возможности регулирования коэффициента термического расширения, высокой прочности, способности работать в ряде агрессивных сред (расплавы металлов и сплавов, расплавы оксидов, газовые потоки с высоким содержанием азотных и сернистых соединений). 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 осуществляется в условиях постоянного изменения сырьевой базы. Это касается и материалов на основе искусственного графита, из которого получают углеродную основу для силицирования.

При получении силицированных графитов, а также силицированных углерод-углеродных композитов, в качестве углеродного материала для силицирования может быть использован графит, получаемый высокотемпературной обработкой (графитацией) изотропных и анизотропных пековых коксов. С технологической точки зрения важным

является подбор оптимальной температуры графитации пекового кокса, обеспечивающей наличие таких параметров кристаллической структуры, при которых соотношение скорости растекания расплава кремния по поверхности углеродного материала к скорости взаимодействия между ними будет оптимальной, т.е. образование кристаллов карбида кремния в расплаве кремния не будет приводить к перекрытию пор и капилляров и прекращению поступления кремния в глубину заготовки.

Оптимальное соотношение скоростей пропитки и карбидообразования определяется многими факторами: температурой, скоростью нагрева, скоростью растекания кремния по углероду, скоростью зародышеобразования и роста кристаллов карбида кремния. В свою очередь, зародышеобразование и рост кристаллов зависят от скорости взаимодействия кремния с углеродом, коэффициента диффузии углерода через кремний и карбид кремния и скорости растворения карбида кремния в кремнии.

Для получения на основе новых сырьевых материалов силицированного графита также очень важно более полное понимание механизма образования карбида кремния при жидкофазном силицировании, что необходимо для установления параметров, определяющих процессы на каждой стадии, корректировки выбора углеродного материала и кремния, а также технологии силицирования.

В конечном итоге знание основных закономерностей, протекающих на отдельных стадиях, позволит привести в соответствие характеристики пористой структуры углеродного материала с его реакционной способностью по отношению к взаимодействию с кремнием и свойствами кремния – способностью растворять углерод, изменением вязкости от содержания углерода и т.д.

Таким образом, тема диссертационной работы Швецова Алексея Анатольевича, посвященная исследованию взаимодействия углерода с расплавом кремния в процессе получения силицированного графита, **несомненно, является актуальной**.

Цель диссертационной работы состоит в определении основных стадий процесса образования карбида кремния при жидкофазном взаимодействии углерода с кремнием и уточнении основных факторов, влияющих на этот процесс.

Для достижения поставленной цели автор решал следующие задачи:

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.

Достоверность и обоснованность результатов диссертационного исследования

Достоверность и обоснованность полученных результатов была достигнута за счет тщательного планирования продуманных экспериментов по установлению механизма силицирования углеродных материалов с кардинально различной надкристаллитной структурой. Для определения кинетики взаимодействия углерода с расплавом кремния автор использовал специально подобранные материалы, а именно стеклоуглерод с температурой обработки 1300 °С и 2000 °С и практически нулевой открытой пористостью, как модель неупорядоченной фазы, и квазимонокристалл графита, как модель идеальной структуры графита, а также пироуглерод.

Эксперименты по взаимодействию кремния с углеродом методом «сидящей капли», которые проводили в электровакуумной печи с нитевидным вольфрамовым нагревателем, имеющим низкую инерционность

при нагреве, позволяют судить о довольно точной регулировке времени взаимодействия.

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ проводили на рентгеновском дифрактометре D8 Advance Bruker. Определение содержания примесей в материале углерод-углеродного композита проводили на атомно-эмиссионном спектрометре. Анализ микроструктуры полученных материалов проводили на инвертированном металлографическом микроскопе отраженного света и на электронном микроскопе Phenom ProX с энергодисперсионным анализатором. Определение содержания серы в пековом коксе углеродной основы для силицирования осуществляли методом рентгеновской флуоресценции на волновом спектрометре S-8 «Tiger» (Bruker). Определение истинной плотности материалов проводили по методике пикнометрической плотности по гелию на автопикнометре Micromeritics 1320.

Результаты работы легли в основу разработки технологии получения среднезернистого силицированного графита марки СГ-П в АО «НИИграфит». Составлен технологический процесс ТП 00200851-230-2014, выпущена партия деталей, прошедшая приёмку у заказчика.

Результаты работы также 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.

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.

Новизна научных положений, выводов и рекомендаций диссертации

Научная новизна диссертации заключается в следующем:

Анализ текста диссертации позволяет отнести к научной новизне диссертационной работы А.А. Швецова следующее:

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 на углеродных структурах с увеличением доли призматических плоскостей наблюдается максимальное содержание карбида кремния.
3. Методом рентгеноструктурного и энергодисперсионного анализа установлено наличие микрогруппировок углерода в расплаве кремния, а также определено содержание углерода в расплаве кремния со значительным пресыщением углеродом расплава кремния, свидетельствующим о том, что имеет место отсутствие равновесия в расплаве при различных временах контакта кремния с УМ, имеющими различную надкристаллитную структуру.
4. Обнаруженные неровности на границе взаимодействия стеклоуглерод-расплав кремния свидетельствуют о переходе углерода в жидкий кремний и образовании в расплаве зародышей SiC , в то же время обнаружено отсутствие зародышей карбида кремния в твёрдой фазе.
5. Установлен немонотонный характер изменения размеров кристаллов SiC первого и второго карбидного слоя.
6. Показано, что стеклоуглерод на начальных стадиях взаимодействия с расплавом кремния является более реакционно способным, нежели пирографит, несмотря на различную толщину карбидного слоя.

Практическое значение 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 большое 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.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, основных выводов и списка литературы из 152 наименований. Работа изложена на 220 страницах машинописного текста, содержит 20 таблиц, 78 рисунков и 47 формул.

Диссертация содержит в нужном объеме все разделы научной работы: введение, аналитический обзор литературы, главу, посвященную методам исследования и определения свойств материалов и характеристикам исходных материалов; результаты экспериментальных исследований и их обсуждение и общие выводы.

Автореферат хорошо отражает содержание диссертационной работы.

Во введении обоснована необходимость проведения исследования, актуальность темы, научная новизна и практическая значимость работы. 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, что актуально вследствие постоянно меняющейся сырьевой базы.

В **первой главе** представлен обзор литературы. 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.

Из анализа работ, посвящённых пониманию механизма карбидообразования в процессе жидкофазного силицирования, следует, что он изучен недостаточно. По мнению одних исследователей, лимитирующим фактором процесса образования SiC является диффузия реагентов через SiC, других – механизм растворения-осаждения.

Проведенный анализ зависимости реакционной способности углерода по отношению к кремнию от степени совершенства кристаллической структуры углеродного наполнителя по данным различных авторов позволяет сделать вывод о том, что данная зависимость носит сложный характер, оказывает существенное влияние на свойства получаемого силицированного графита. Следовательно, необходимо тщательное изучение структурных характеристик углеродных материалов.

Показано, что в процессе силицирования участвуют графитированный наполнитель, кокс от связующего и кремний, каждый из которых содержит значительное количество примесей, которые существенным образом влияют на тепловые, химические и кинетические явления, развивающиеся при образовании SiC.

На основании аналитического обзора литературы поставлены основные задачи работы.

Во второй главе приведены характеристики исходных материалов. Описаны метод и оборудование для высокотемпературной обработки образцов, оборудование и методика получения лабораторных образцов углеродной основы для силицирования. Описан метод гравиметрического определения состава полученного композита. Для анализа микроструктуры изделий из силицированного графита использовали методику подготовки образцов, изготовления шлифов и проведения металлографического анализа на оптическом инвертированном микроскопе отражённого света. Для контроля эффективности и правильности рассева порошков графита, а также получения данных о распределении частиц по размерам в подготовленной для прессования углеродной шихте применяли метод лазерной дифракции через призму Фурье методом Фраунгофера. Для выявления внутренних дефектов и непропитанных областей после силицирования описана методика рентгеновской просвечивающей дефектоскопии образцов и изделий из силицированного графита.

В третьей главе изложены результаты работы по исследованию процесса силицирования изотропных пековых коксов. При разработке технологии получения силицированных графитов одним из важных критериев интенсивности взаимодействия кремния с углеродом является реакционная способность углерода по отношению к кремнию, которая зависит от 2-х групп характеристик: степени совершенства кристаллической структуры и пористой структуры. Скорость образования карбида кремния определяется скоростью растекания кремния по углеродной подложке, показателем степенной функции изменения радиуса растекающейся капли от времени, скоростью взаимодействия кремния с углеродом, образованием и ростом мелких кристаллов первого поликристаллического слоя и второго слоя, состоящего из монокристаллов карбида кремния.

Диссертант в работе в качестве объектов исследования выбрал: изотропный пековый кокс предприятия ООО «Мечел-Кокс» и изотропный пековый кокс, полученный в газостате в качестве побочного продукта.

Отличительной особенностью данных коксов являются достаточно высокие и отличающиеся значения микротекстурного параметра и различная способность к графитации. Это позволило оценить влияние базисных и призматических плоскостей о.к.р. исходных материалов на процесс образования карбида кремния.

Автор приводит экспериментально подтверждённую оценку влияния температуры обработки карбонизованной среднезернистой коксо-пековой композиции на ее структурные характеристики. Это обусловлено тем, что поиск альтернативных коксов для производства среднезернистых графитов требует более детального исследования структурных изменений в коксо-пековых композициях как на основе ранее выпускаемых коксов, так и предполагаемых для дальнейшего опробования и использования в промышленном производстве. В качестве объекта исследования использованы карбонизованные заготовки среднезернистого графита на основе квазизотропного пекового кокса ОАО «Северсталь».

В выполненной работе показано, что в процессе термической обработки карбонизованного полуфабриката среднезернистого графита, изготовленного на основе квазизотропного пекового кокса при температурах 1400 и 2000°C происходит разупорядочение структуры, предшествующее ее дальнейшему совершенствованию; при температуре 1800°C, вероятно, образуется турбостратная структура углерода; процесс графитации начинается при температуре 2200°C, что полностью согласуется со стадийными этапами совершенствования структуры углеродного материала при термообработке, описанными в литературе.

Далее в третьей главе приводится описание зависимости процесса силицирования среднезернистого углеродного материала от структурных характеристик. В качестве объекта исследования диссертантом был выбран карбонизованный полуфабрикат среднезернистого графита на основе квазизотропного пекового кокса ОАО «Северсталь».

Изменение сырьевой базы изотропных коксов существенно влияет на качество получаемых среднезернистых углеродных материалов, которые используются для получения силицированных графитов марок СГМ и СГП. По этой причине для обеспечения необходимых характеристик графитов для силицирования требуется установить основные структурные параметры углерода, от которых в значительной степени зависит фазовый состав конечного продукта.

Как правило, одними из основных параметров искусственного графита, влияющих на процесс силицирования, являются структурные параметры графита (межслоевое расстояние и размеры областей когерентного рассеяния); плотность – общая и истинная; пористость – общая и открытая. В процессе экспериментов автор фиксировал привес, плотность силицированных заготовок, фазовый состав силицированного графита, степень пропитки заготовок расплавом кремния. В ходе проведения исследований автор установил, что, начиная с температуры обработки углерода 2200°С происходит полная пропитка заготовок, обусловленная достаточно хорошим смачиванием кремнием поверхности капилляра и отсутствием его перекрытия карбидом кремния.

Эксперименты по кинетике роста слоя карбида кремния были 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.

Расчет коэффициента диффузии углерода через карбид кремния показал, что эти величины для стеклоуглерода и квазимонокристалла графита отличаются на 4 порядка. Первоначально происходит интенсивное взаимодействие углерода с жидким кремнием – переход углерода в расплав, затем имеет место зародышеобразование и рост карбидного слоя. По всей видимости, значительный вклад в общий процесс карбидообразования вносит кинетика взаимодействия углерода с расплавом кремния, что и

приводит к значительному различию в коэффициентах диффузии углерода. Вероятно, данный эффект обусловлен переходом в расплав углерода в виде микрогруппировок.

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, иллюстрируют стадии образования карбида кремния.

За 1 мин выдержки происходит быстрый рост первого слоя и на его поверхности образуются достаточно крупные ограненные кристаллы. Первый поликристаллический карбидный слой у края капли имеет меньшую ширину и число центров кристаллизации (ЧЦК) (отдельных кристаллов) на нем также значительно меньше. Граница между первым поликристаллическим карбидным слоем и стеклоуглеродом в начальный момент времени достаточно ровная. В первом поликристаллическом карбидном слое возникают трещины, по которым кремний начинает поступать на границу со стеклоуглеродом и в отдельных местах вновь начинается образование поликристаллического SiC.

После выдержки 30 минут восстанавливается двухмерный слой, однако граница карбид кремния – стеклоуглерод становится извилистой, что свидетельствует об интенсивном взаимодействии кремния со стеклоуглеродом.

Основными стадиями процесса образования карбида кремния, вероятно, являются: взаимодействие углерода с кремнием путем растворения в кремнии 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 диффузии

атомов углерода через первый поликристаллический слой и диффузии атомов углерода через кремний, находящийся в зазорах между мелкими кристаллами; процессы рекристаллизации как первого так и второго карбидного слоев.

В главе 3, также приводится уточнение механизма зародышеобразования при жидкофазном силицировании. Образование зародышей карбида кремния может происходить гомогенно в пересыщенном растворе углерода в кремнии и гетерогенно на микрогруппировках углерода в расплаве кремния.

В завершающей части исследований, описанных в главе 3, обсуждаются возможные механизмы появления брака в изделиях из силицированных графитов. По результатам исследования микроструктуры дефектных областей сделано предположение, что причиной появления макротрещин в бракованных деталях из силицированного графита может быть зарождение микротрещин в инородной фазе из-за различного температурного коэффициента линейного расширения элементов, входящих в её состав.

Все вышеизложенное позволяет заключить, что полученные научные результаты, обладают новизной, а выполненная работа представляет научный интерес и имеет существенное практическое значение при производстве изделий из силицированного графита на основе новых видов сырья.

Выводы, сформулированные соискателем на основе экспериментальных данных, отражают значимость работы для практического применения при производстве силицированного графита.

Основные замечания по работе.

1. Остается не ясным, каким образом относительно небольшое количество примесей, содержащихся в исходном сырье, локализуется и влияют на процесс силицирования углеродных заготовок.

2. Из работы не совсем понятна природа формирования обширных участков светлее основного фона, наблюдаемых на рентгенограммах силицированного материала.
3. В диссертации желательно было обсудить более детально роль теплоты образования карбида кремния в процессе силицирования, не ясно надо ли учитывать наблюдаемый экзоэффект при оптимизации технологии получения силицированных материалов.
4. В работе также имеются мелкие недочеты, например не указаны обозначения кривых на рис. 3.1, 3.2, 3.10 и 3.11; 2θ «градус» на рис. 3.3 и 3.4; «%» в таблицах 3.9, 3.11 и 3.12; рис. 3.22, подпись: «Зависимость ... от температуры», а на рис. по оси «X» - «высота кристаллитов, нм».

Отмеченные замечания не носят принципиальный характер и не влияют на достоверность и значимость полученных результатов и выводов, а отдельные дискуссионные моменты работы вполне естественны.

Пожелание. Твердофазное взаимодействие в системе пористый углерод – расплав кремния включает в себя большое количество параллельно протекающих процессов, которые существенно влияют друг на друга (проявляется эффект Хедвалла). В связи с этим хотелось бы пожелать автору в дальнейшей работе продолжить исследование механизма твердофазного взаимодействия в реальной системе пористый углерод – расплав кремния и механизма влияния примесей на структуру и свойства силицированного материала.

**Заключение о соответствии диссертационной работы требованиям
Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного
Постановлением Правительства Российской Федерации
от 24.09.2013 № 842**

Диссертационная работа Швецова Алексея Анатольевича является научно-квалификационной работой, имеющей актуальное технологическое значение, как для производства силицированных графитов (в том числе из

новых сырьевых материалов) и несмотря на ряд замечаний, рецензируемую диссертацию в соответствии с п. 9 Положения можно квалифицировать как научно-квалификационную работу, в которой на основании выполненных автором исследований изложены новые научно обоснованные технические и технологические решения, имеющие существенное значение для производства карбидокремниевой керамики конструкционного и огнеупорного назначения.

Предложенные автором диссертации решения в основном аргументированы, их новизна и эффективность сравнимы с другими известными решениями в рассматриваемой области материаловедения и технологии материалов.

Результаты работы изложены в 7 публикациях в научных изданиях, рецензируемых ВАК при Министерстве образования и науки РФ, а также в тезисах 12 докладов на международных и всероссийских конференциях. Число публикаций автора соответствует критериям п. 13 раздела II Положения.

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 – по пп. 1, 2 и 4 формулы специальности и п. 1.2 области исследований, а также паспорту специальности научных работников и 05.17.07 – Химическая технология топлива и высокоэнергетических 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):

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...); 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...».

На основании изложенного следует заключить, что диссертационная работа Швецова Алексея Анатольевича «Исследование взаимодействия

углерода с расплавом кремния в процессе получения силицированного графита» соответствует требованиям п. 9 «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.

Официальный оппонент

В.А. Тюменцев

Тюменцев Василий Александрович

профессор, доктор химических наук

по специальности 02.00.21 – Химия твёрдого тела,

профессор кафедры физики конденсированного состояния

Федерального государственного бюджетного

образовательного учреждения высшего образования

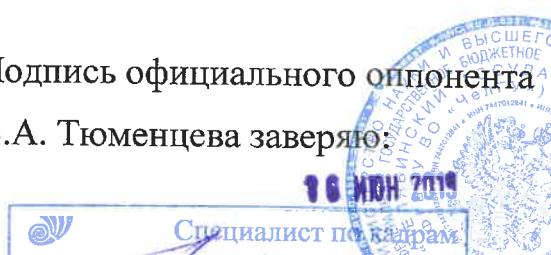
«Челябинский государственный университет»,

454001, Россия, г. Челябинск, ул. Братьев Кашириных, 129

E-mail: tyum@csu.ru; Web: <https://www.csu.ru/>

Тел.: +7 (351) 799-71-17, доб. 71-89.

Подпись официального оппонента
В.А. Тюменцева заверяю:



Специалист по краям