

## 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

На отзыв представлена диссертация, изложенная на 219 страницах  
машинописного текста, содержащая 20 таблиц, 78 рисунков и 47 формул,  
список литературы из 152 источников и автореферат.

### ***Актуальность темы диссертации и ее значимость для экономики Российской Федерации***

Существует устойчивая потребность в композиционных и  
конструкционных материалах, для атомной энергетики, авиа- и  
ракетостроения, нефтегазового комплекса, машиностроения, металлургии и  
химической промышленности. Углерод-карбидокремниевые материалы  
(УККМ) популярны 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  
потoki с высоким содержанием азотных и сернистых соединений, вода  
высоких параметров). Одним из представителей углерод-карбидокремниевых  
материалов является силицированный графит (СГ), получаемый пропиткой  
расплавом кремния углеродной основы.

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.

Образование кристаллов карбида кремния в расплаве кремния может привести к перекрытию пор и прекращению поступления кремния в глубину заготовки. Оптимальное соотношение скоростей пропитки и карбидообразования определяется многими факторами: температурой, временем, 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.

Таким образом, тема диссертационной работы Швецова Алексея Анатольевича, посвященная исследованию взаимодействия углерода с расплавом кремния в процессе получения силицированного графита, **является, несомненно, 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 карбонизованной 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 обеспечивалась за счет тщательного планирования продуманных экспериментов по установлению механизма силицирования различных углеродных материалов. Для определения кинетики растворения углерода в расплаве кремния автор использовал специально подобранные материалы на основе стеклоуглерода с различной термообработкой и нулевой открытой пористостью и квазимонокристалл графита, а также пироуглерод.

Заданные с большой точностью времена взаимодействия углерода и расплава кремния регулировались за счет быстрого выведения исследуемых материалов из нагретой зоны печи, таким образом удалось подготовить для анализа материалы со временем взаимодействия в течение одной минуты.

Свойства полученных материалов изучали с использованием стандартных методик определения плотности, открытой пористости, предела прочности при изгибе, твердости.

Рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ проводили на рентгеновском дифрактометре D8 Advance Bruker. Определение содержания примесей в материале углерод-углеродного композита проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с дуговым возбуждением спектра. 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 диссертанта легли в основу разработки технологии получения среднезернистого силицированного графита марки СГ-П в

АО «НИИГрафит». Составлен технологический процесс ТП 00200851-230-2014.

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 заключается в следующем:

Анализ 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 необходимом объеме все разделы научной работы: введение, аналитический обзор литературы, главу, посвященную методам исследования и определения свойств материалов и характеристикам исходных материалов; результаты экспериментальных исследований, опытно-промышленных испытаний, общие выводы.

Автореферат хорошо отражает содержание диссертационной работы.

**Во введении** изложены цель работы, обоснование актуальности темы исследования; сформулированы задачи, приведена 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, вследствие постоянно меняющейся сырьевой базы.

**В первой главе** представлен обзор литературы, в котором показано, что проблему создания углерод-карбидокремниевых композиционных материалов, обеспечивающего высокую термостойкость материала и низкий коэффициент трения, с возможностью получения крупногабаритных деталей, можно решить, используя технологию получения силицированного графита, которая позволяет в широких пределах варьировать свойства материала.

Рассмотренные работы, посвященные пониманию механизма карбидообразования в процессе жидкофазного силицирования, говорят о том, 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 даёт возможность сделать вывод о том, что данная зависимость носит сложный характер, а также оказывает превалирующее влияние на свойства получаемого силицированного графита. Необходимо отметить, 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 в процессе образования SiC.

На основании аналитического обзора литературы поставлены 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, оборудование. Описано лабораторное оборудование для проведения анализа микроструктуры и фазового состава полученных материалов, а также оборудование для проведения измерений свойств. Для выявления внутренних дефектов и непропитанных областей после силицирования описана методика рентгеновской просвечивающей дефектоскопии образцов и изделий из силицированного графита.

Работа выполнена на современном оборудовании.

**В третьей главе** описаны работы по процессу силицирования изотропных пековых коксов, определению влияния температуры обработки карбонизованной среднезернистой коксо-пековой композиции на ее характеристики, изложены зависимости процесса силицирования среднезернистого углеродного материала от структурных характеристик, приведено описание исследования механизма образования карбида кремния при жидкофазном силицировании углеродных материалов, а также описание исследования влияния примеси железа в углеродном наполнителе на дефектность силицированного графита.

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 не только углерода в атомарном состоянии, но также в виде микрогруппировок.

Эксперименты, выполненные с использованием пористых углеродных материалов при температуре более 1800 °С 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 сильно 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 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 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, во-первых, за счет гомогенного зародышеобразования из пересыщенного раствора углерода в кремнии, во-вторых, путем гетерогенного зародышеобразования на микрогруппировках углерода в расплаве кремния, и, в-третьих, посредством поверхностной диффузии атомов кремния как по графеновым слоям, так и по дефектным участкам межкристаллитных границ.

В завершающей части исследования, описанной в главе 3, приводятся возможные физико-химические основы механизмов появления брака в изделиях из силицированных графитов.

Исследование микроструктуры показало, что причиной появления макротрещин в дефектных деталях из силицированного графита также может являть 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, *выводы и рекомендации* обладают новизной, а выполненная работа представляет научный интерес и имеет существенное практическое значение.

**Выводы**, сформулированные соискателем на основе экспериментальных данных, отражают значимость работы для практики производства силицированных графитов.

## *Основные замечания по работе*

1. Серьезным замечанием по диссертации является завышение (или недостаточное внимание автора к точности измерений) концентрации углерода в расплаве кремния. Определение концентрации углерода в расплаве кремния диссертантом проводилось на металлографических шлифах материалов методом количественного микрозондового рентгеноспектрального анализа. В разделе 2. «Методическая часть», подраздел 2.9 «Метод энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии» приводятся общие сведения о методе и название установки, на которой проводили измерения, но не приводятся сведения о точности метода и ошибках измерения этим методом. Хорошо известно, что точность определения «легких» элементов (углерода, азота, бора, кислорода) невысока, а ошибка измерения значительна. В таблице 3.10 приводятся значения ошибки измерения концентрации углерода в расплаве кремния на уровне от 3,5 % до 4,1 %, что явно занижено. На рис. 3.43, 3.44, 3.45 и 3.46 автором приводятся зависимости содержания углерода в поликристаллическом слое карбида кремния при контакте кремния с пирографитом и стеклоуглеродом с заявляемой автором ошибкой измерения.

Вероятно, именно переоцененной автором точностью измерений можно объяснить «частокол» на зависимости концентраций углерода в переходном слое между пирографитом и расплавом кремния (а не классические зависимости гиперболического или параболического вида).

Для более точного определения концентраций легких элементов в дополнение следовало использовать Оже-спектроскопию, волновой дисперсионный анализ или спектроскопию потерь энергии электронов EELS.

2. Автор анализирует причины появления брака при силицировании графитов, и в частности, исследует причины появления дефектов типа «белых» пятен на рентгеноскопических снимках деталей из силицированного графита или «участков светлее основного фона (УСОФ)». В разделе 2. «Методическая часть» в подразделе 2.17 «Исходные материалы» указано, что

для работы использовали Кремний кристаллический марки КР-00, но не указан количественный состав примесей.

В реальности, даже в соответствии с паспортом, кремний марки КР-00 содержит 0.4% железа, а суммарное количество примесей допускается на уровне до 1 %.

Автор анализирует увеличение примесей железа в силицированном графите из-за намола железа при измельчении графита на уровне от, 0,023% до 0,17%, не принимая во внимание примеси в исходном кремнии (а также возможные ликвации и обогащение отдельных участков расплава кремния повышенным содержанием железа).

3. Вероятно, несколько больше внимания следовало уделить характеристикам исходных материалов. В частности, пековые коксы, использованные в работе, следовало охарактеризовать не только содержанием газообразных примесей (Табл. 3.1).

4. Работе присущи некоторые неточности, небрежности и опечатки. К примеру неточности, при оформлении методических данных, можно отнести приведенное в таблице 1.3 значение открытой пористости для графитов разных марок, измеряемое в  $\text{м}^3/\text{кг} \cdot 10^{-3}$ , и имеющее значение от 0.144 до 0, 224.

5. К небрежности также следует отнести фразу «Измерение удельного электросопротивления выполняли четырехзондовым методом с использованием фракции – 400 / + 315 мкм» (стр. 123). Оппонентом отмечены другие небрежности.

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

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), так и 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.

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.

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

 А.Л. Юрков

**Андрей Львович Юрков**

доктор технических наук по специальности

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких

неметаллических материалов, ведущий научный

сотрудник АО «Институт новых углеродных материалов и технологий» при МГУ им. М. В. Ломоносова.

119991, Россия, Москва, Ленинские горы, д. 1/11

E-mail: Yurkov\_al@inumit.ru; and-yur@mail.ru,

Web: <http://www.inumit.ru/>

Тел.: +7(495) 939-34-82; +7 (495) 939-41-20

Подпись официального оппонента А.Л. Юркова заверяю:

Начальник отдела



Андрианова В.М.