

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной и
инновационной деятельности

БГТУ им.В.Г.Шухова

д.п.н., профессор

Т.М. Давыденко

2019 г.



ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Кхин Маунг Сое «Композиционная керамика на основе карбида кремния с эвтектическими добавками в системах $Al_2O_3-TiO_2-MnO$, $Al_2O_3-MnO-SiO_2$, $Al_2O_3(MgO)-MgO-SiO_2$ », представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов».

Актуальность темы диссертационной работы

Диссертационная работа Кхин Маунг Сое посвящена разработке композиционной керамики на основе карбида кремния с добавками эвтектических составов нескольких оксидных систем, что позволяет получать керамику со сравнительно невысокой пористостью и высокими термомеханическими свойствами при обжиге при невысоких температурах. Карбид кремния занимает ведущее место по масштабам производства и применения среди всех бескислородных соединений благодаря доступности сырья и прекрасным физико-механическим, термическим и электрофизическим свойствам.

Изделия из карбида кремния широко используют в разнообразных важных отраслях промышленности. Высокие значения термомеханических свойств делают их надежными для применения в качестве деталей двигателей внутреннего сгорания, газотурбинных двигателей, режущего инструмента, керамических подшипников, торцевых уплотнений в насосах, форсунок и горелок, долговечной оснастки для обжига керамических изделий. Нагреватели

из карбида кремния широко применяются в лабораторных и промышленных печах для получения температур до 1400-1500 °С в воздушной среде.

В последние годы при изготовлении керамических изделий с высокими эксплуатационными свойствами применяют в качестве добавок высокодисперсные порошки эвтектических оксидных систем. Сочетание новых подходов к конструированию составов и технологии изделий из SiC позволили существенно расширить области их применения. Керамика на связке из алюмомагнезиальной шпинели используется в качестве эффективного легкого броневоего материала, а также для изделий аэрокосмического комплекса для изготовления сопел двигателей малой тяги. Очень важной особенностью изделий из карбида кремния является их неограниченная термостойкость, что определяется высокой теплопроводностью SiC.

Керамику зернистого строения из SiC получают в основном, используя в качестве связки огнеупорную глину или каолин, или вводят мелкую фракцию SiC, которая окисляется при обжиге с образованием дисперсного SiO₂, скрепляющего зерна SiC – получается керамика на кремнеземистой связке. Изготавливают также изделия из зернистого SiC на связке из нитрида кремния. Использование при получении керамики из SiC зернистого строения высокодисперсных добавок эвтектических составов оксидных систем с различной температурой образования эвтектического расплава позволит изучить закономерности влияния этих добавок на величину температуры максимального уплотнения и упрочнения керамики из зернистого карбида кремния. Такой подход к решению поставленной задачи является технологически простым и позволяет получить композиционную керамику при низких температурах обжига с относительно низкой пористостью при сохранении высоких термомеханических свойств. В связи с этим актуальность диссертационной работы не вызывает сомнений.

Структура и содержание работы

Диссертационная работа изложена на 110 страницах машинописного текста, состоит из введения, обзора литературы, объектов и методов исследований, экспериментальной части (глава 2), содержащая 8 разделов, общих выводов, списка используемых источников, включающих 162 наименования, содержит 19 рисунков и 12 таблиц.

Во введении приводятся краткие сведения о свойствах и применении керамики на основе карбида кремния, обосновывается актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и основные решаемые задачи,

приводятся основные положения научной новизны и практической значимости.

В обзоре литературы приводятся сведения о свойствах карбида кремния, основные технологические методы изготовления изделий из SiC, свойства изделий и области их применения. Отмечается, что карбид кремния и керамика на его основе отличаются высокой твердостью, износостойкостью, прочностью и трещиностойкостью, а также очень высокой термостойкостью. Эти свойства определяют надежное применение изделий из SiC в машиностроении, деталей двигателей, резцов, фильер и форсунок, подшипников, элементов бронезащиты и аэрокосмического комплекса. Высокая электропроводность определяет очень широкое применение нагревателей для получения в печах температуры до 1500 °С в воздушной среде. Широко применяется карбид кремния в качестве шлифовального инструмента.

В связи с особенностями кристаллического строения SiC изделия на основе карбида кремния получают разнообразными методами. Для обеспечения спекания изделий из SiC вводят добавки оксидов или их соединений. Например, Al_2O_3 совместно с Y_2O_3 , алюмомагнезиальную шпинель или частично стабилизированный диоксид циркония. Используют горячее прессование и ИПС-спекание, а также самосвязанный синтез. Все эти процессы связаны с применением специального оборудования и высоких температур обжига.

В последние годы для изготовления керамики стали применять добавки дисперсных порошков эвтектических составов оксидных систем, что позволяет упростить технологию и снизить температуры спекания.

Дается обоснование возможности применения добавок эвтектических составов оксидных систем для получения композиционных материалов на основе SiC при спекании в воздушной среде при пониженных температурах. При этом используется карбид кремния с размером зерен 100 мкм для исключения возможности интенсивного окисления при обжиге, а добавки различных составов с разной температурой образования эвтектического расплава.

Во второй главе в разделах 2.1 - 2.3 приведены направления исследований, характеристики исходных материалов, применяемые в работе, приведены методики и приборы для исследования микроструктуры и свойств получаемых композиционных материалов, в том числе рентгенофазовых анализ и электронная микроскопия, керамические свойства и прочность.

В разделе 2.4 приведено описание исследований составов керамики, полученной с применением эвтектической добавки системы $Al_2O_3-TiO_2-MnO$. Для проведения исследований использованы два состава в этой системе,

различающиеся по содержанию Al_2O_3 и MnO в большей степени и в меньшей по содержанию TiO_2 . Состав В имеет температуру образования расплава на $40\text{ }^\circ\text{C}$ меньше, чем у состава А – $1291\text{ }^\circ\text{C}$. Количество добавок, вводимых в шихту составляло 1, 3 и 5% масс. Образцы прессовали на связке ПВС при давлении 100 и 200 МПа и обжигали при $1350\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе. На полученных образцах провели определение плотности, пористости, прочности и микроструктуры.

В результате было установлено, что пористость образцов составов, отпрессованных при 200 МПа, снижается при количестве добавки 5% масс. до 4,1%. При обжиге порошок эвтектики переходит в расплав, который хорошо смачивает поверхности зерен SiC , за счет поверхностного натяжения расплава, который стягивает частицы в более плотную упаковку, приводящую к существенному понижению пористости. При охлаждении расплав кристаллизуется, располагаясь по границам зерен SiC . Такое распределение добавки и ее кристаллизация даже при количестве 5% масс приводит к существенному снижению пористости и упрочнению образцов композита до 95 МПа при изгибе. Эти результаты свидетельствуют о правильном выборе эвтектической добавки для получения композиционной керамики на основе карбида кремния.

В разделе 2.5 приведены результаты исследований спекания образцов с эвтектической добавкой оксидной системы $Al_2O_3-MnO-SiO_2$, температура плавления которой составляет $1140\text{ }^\circ\text{C}$. В качестве исходных материалов для получения добавки использовали гидроксид алюминия, карбонат марганца и аморфный кремнезем. После смешения, термообработки при $1000\text{ }^\circ\text{C}$ и последующего измельчения порошок состоял из агрегатов 0,3-0,5 мкм. Порошок карбида кремния и добавки в количестве 5, 10 и 15 % масс. смешивали с технологической связкой (5-% раствор ПВС) на валковой мельнице в корундовых барабанах корундовыми шарами. Прессовали образцы методом одноосного полусухого прессования при давлении 200 и 250 МПа с последующим обжигом в воздушной атмосфере при 1200 и $1250\text{ }^\circ\text{C}$.

Результаты определения свойств образцов после спекания свидетельствуют об эффективности действия добавок на процесс уплотнения и упрочнения. Уже при $1200\text{ }^\circ\text{C}$ образцы с добавкой 15% масс, спрессованные при 250 МПа спекаются до пористости 6,1%, а при $1250\text{ }^\circ\text{C}$ пористость снижается до 4,8%. Анализ микроструктуры образцов показал равномерное распределение закристаллизованного расплава по поверхности зерен SiC , что определяет

действие расплава на формирование плотной упаковки зерен карбида кремния, а кристаллизация способствует упрочнению до 100 МПа при изгибе.

В разделе 2.6 приведены результаты исследований спекания образцов композиционной керамики с эвтектической добавкой оксидной системы $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})\text{-MgO-SiO}_2$. Первоначально было изучено влияние добавки системы MgO-SiO_2 . При обжиге образцов порошки SiC окисляются с образованием дисперсного активного SiO_2 , который взаимодействует с MgO, образуя клиноэнстатит, а избыток SiO_2 переходит в кристобаллит. Образцы композита, изготовленные с содержанием добавки SiC-MgO в количестве 1-7% масс, отпрессованные при 200 МПа и обожженные при 1400 °С характеризовались пористостью 18%, а прочность при изгибе составила 40 МПа.

Для повышения эффективности действия добавки SiC-MgO в ее состав вводили дисперсный порошок Al_2O_3 . Было исследовано две серии составов:

1. SiC (100 мкм) с добавкой 20% масс. Al_2O_3 и добавкой SiC-MgO – 1, 3, 5 и 7% масс.;
2. SiC (100 мкм) с добавкой Al_2O_3 – 10, 20 и 30% масс. и добавкой 3 и 10% масс. SiC-MgO.

Образцы прессовали при 200 МПа и обжигали при 1300-1400 °С. Анализ полученных результатов показал, что наилучшие показатели свойств имеют образцы композита, содержащие 30% масс. Al_2O_3 и 10% масс. SiC-MgO и 20% масс. Al_2O_3 и 7% масс. SiC-MgO, которые после обжига при 1400 °С характеризуются пористостью 4,5 % и 5,8% соответственно и прочностью при изгибе на уровне 85-95 МПа.

В разделе 2.7 изучено смачивание поверхности исследуемых образцов композитов расплавом тарного (бутылочного) стекла при температуре 1200 °С. Установлено, что образцы композита с добавкой эвтектического состава системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-SiO}_2$ практически не смачивается расплавом.

На основе этих результатов в диссертации предложена новая область применения композита на основе карбида кремния – керамические ножницы для дозирования расплава стекла при центробежном формовании изделий стеклотары вместо металлических, применяемых в настоящее время. Для этих целей предлагается композит на основе зернистого SiC с добавкой эвтектического состава оксидной системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$, который не смачивается расплавом бутылочного стекла.

В разделе 2.8 приведено описание технологии изготовления керамических ножиц на основе зернистого карбида кремния, а также элементов горелок для бытовых газовых плит.

В заключении диссертации приведены основные выводы.

Новизна исследований, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Применение субмикронных порошков эвтектических добавок оксидных систем в композитах на основе карбида кремния с размером зерен ~100 мкм обеспечивает уплотнение и упрочнение за счет образования жидкой фазы при обжиге. Эффект действия добавок на уплотнение и упрочнение композитов зависит от состава эвтектики, температуры образования расплава и его взаимодействия с поверхностью зерен карбида кремния;

Наиболее эффективными добавками являются порошки, содержащие оксиды марганца и титана. Эффективное действие добавок подтверждается существенным снижением пористости композитов до 4-6% за счет стягивания расплавом зерен карбида кремния до плотной упаковки за счет действия сил поверхностного натяжения расплава.

При введении в композит в качестве добавок дисперсного оксида алюминия и SiC-MgO уплотнение и упрочнение при обжиге при 1300-1400 °С осуществляется за счет твердофазного и жидкофазного спекания дисперсного оксида алюминия и некоторого количества эвтектического расплава, образующегося при 1355-1365°С в системе Al₂O₃-MgO-SiO₂;

При определении смачивания расплавом тарного стекла разработанных композитов установлено, что низкий показатель смачивания характерен для композита из SiC с добавкой Al₂O₃-MnO-SiO₂ за счет отсутствия взаимодействия с фазами закристаллизованного расплава.

Достоверность полученных результатов работы обеспечивается применением современных методов изготовления субмикронных порошков используемых эвтектических составов оксидных систем, шихты, образцов керамики и стандартных методик исследований фазового состава, микроструктуры и свойств, что подтверждается результатами параллельных опытов. Теоретические и практические положения диссертационной работы апробированы на международных и всероссийских научных конференциях. По теме диссертации опубликовано 6 научных работ, в том числе 2 статьи в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК.

Значимость для науки и производства, полученных автором диссертации результатов

В диссертации показана реальная возможность получения композитов с пониженной пористостью (4-6%) и высокими термомеханическими свойствами на основе зернистого карбида кремния. Уплотнение при обжиге обеспечивается образованием эвтектического расплава, который хорошо смачивает поверхность зерен карбида кремния и за счет сил поверхностного натяжения стягивает зерна SiC в плотную упаковку, сам расплав заполняет некоторое количество пор, а при охлаждении, кристаллизуясь, обеспечивают существенное упрочнение композита. Такой механизм уплотнения и упрочнения позволяет рассматривать такой подход для композитов на основе карбида кремния различного зернового состава.

Отсутствие смачивания композита с добавкой порошка системы Al_2O_3 -MnO-SiO₂ расплавом тарного стекла, и высокая термостойкость открывают новые области применения композитов на основе карбида кремния – керамические ножницы для дозирования расплава стекла при центробежном формовании стеклотары и элементов газовых горелок бытовых плит.

По диссертации имеется ряд замечаний

- 1) При изложении экспериментальной работы для порошков эвтектических систем используются термины субмикронные и нанопорошки. Судя по характеристике дисперсности – агрегаты 0,3-0,5 мкм, следует их называть субмикронными.
- 2) Следовало бы привести в работе все сведения о фазовом составе образцов в виде рентгенограмм, а не только на словах;
- 3) Следовало бы подробно изучить место контакта расплава стекла и композита для различных составов, чтобы понять с какими компонентами имеет место взаимодействие с расплавом.
- 4) Есть неудачные выражения и опечатки в тексте.

Заключение

Диссертационная работа Кхим Маунг Сое «Композиционная керамика на основе карбида кремния с эвтектическими добавками в системах Al_2O_3 -TiO₂-MnO, Al_2O_3 -MnO-SiO₂, Al_2O_3 (MgO)-MgO-SiO₂» является научно-квалификационной работой, на актуальную тему, в которой прослеживается

логика и путь создания композиционного материала на основе зернистого карбида кремния при низких температурах обжига с опорой на теоретические представления. Работа имеет существенное значение для современной концепции материаловедения в области тугоплавких неметаллических систем. Сформулированные выводы по работе соответствуют полученным результатам.

Результаты диссертационной работы были доложены на международных и всероссийских конференциях, а также опубликованы в российских журналах. Число публикаций автора соответствует критериям п. 13 раздела II «Положения о порядке присуждения ученых степеней» в редакции, утвержденной Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г. (2 публикации в изданиях, входящих в перечень ВАК, из 6 по теме диссертации). Автореферат и опубликованные статьи в полной мере отражают содержание диссертации.

По своей актуальности, научной новизне и практической значимости, а также личному вкладу автора диссертационная работа «Композиционная керамика на основе карбида кремния с эвтектическими добавками в системах $Al_2O_3-TiO_2-MnO$, $Al_2O_3-MnO-SiO_2$, $Al_2O_3(MgO)-MgO-SiO_2$ » полностью соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней» в редакции, утвержденной Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям. В диссертации изложены **научно-обоснованные технологические решения**, имеющие существенное значение для развития страны, а именно разработка композиционного керамического материала на основе зернистого карбида кремния характеризующиеся высокой термостойкостью, прочностью и химической стойкостью который может быть использован для изготовления элементов газовых бытовых горелок и керамических ножниц для дозирования расплава стекла при центробежном формовании стеклотары.

Диссертация логично построена, ее структура и содержание соответствует целям исследования и паспорту заявленной специальности 05.17.11 Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, охватывающей проблемы создания новых и совершенствования существующих технологий для разработки и производства тугоплавких и неметаллических материалов, включающая проблемы и задачи, связанные с разработкой физико-химических принципов технологии материалов, научные исследования физико-химических свойств материалов и изделий, в диссертационной работе

Диссертационная работа по объему выполненных исследований, новизне и значимости полученных результатов соответствует требованиям п. 9

