

В диссертационный совет Д 212.204.12  
при Российском химико-технологическом университете  
им. Д.И. Менделеева

### ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Кхин Маунг Сое на тему: «Композиционная керамика на основе карбида кремния с эвтектическими добавками в системах  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})\text{-MgO-SiO}_2$ », представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 - Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

На отзыв представлена диссертация объемом 110 страниц машинописного текста, содержащая 19 рисунков, 12 таблиц, библиографию из 162 наименований и автореферат.

#### *Актуальность работы*

Диссертационная работа направлена на решение важной теоретической и технологической задачи – разработке новых видов керамических материалов – композитов на основе зернистого карбида кремния с пониженной температурой обжига и высокими термомеханическими свойствами.

Карбид кремния является наиболее широко применяемыми материалами по сравнению с другими бескислородными соединениями, из которого изготавливают разнообразные по составу и свойствам виды изделий. Благодаря прекрасным физико-химическим, теплофизическим и электрофизическим свойствам изделия из карбида кремния применяют в качестве деталей разнообразных двигателей, режущего инструмента, подшипников, торцевых уплотнений в насосах, элементов бронезащиты, изделий аэрокосмической техники. Все эти изделия, в основном, изготавливают с применением дисперсного или зернистого SiC, используя специальное оборудование и высокие температуры обжига до 2000°C и выше.



В последние годы при изготовлении керамических изделий стали применять в качестве добавок высокодисперсные порошки эвтектических составов оксидных систем с различной температурой плавления. Применение эвтектических добавок при небольших количественных соотношениях матрицы и добавки позволяет обжигать керамические изделия при сравнительно низких температурах при сохранении высоких термомеханических и теплофизических свойств.

Применение в диссертационной работе в качестве добавок субмикронных порошков эвтектических составов трёх оксидных систем с различной температурой образования расплава при получении композитов на основе зернистого карбида кремния представляется обоснованным и весьма актуальным.

Цель рассматриваемой диссертационной работы состояла в разработке композиционной керамики на основе зернистого карбида кремния с добавками эвтектических составов оксидных систем при температуре обжига на уровне 1250 - 1450°С в воздушной среде. Основой технологии является разработка метода получения субмикронных порошков эвтектик, которые являются определяющими компонентами при спекании композитов на основе зернистого карбида кремния.

Диссертантом успешно выполнены поставленные в работе задачи, связанные с изучением влияния состава и микроструктуры на механические и термические свойства композитных керамических материалов на основе зернистого карбида кремния, содержащих добавки эвтектических составов в оксидных системах, выбором исходных материалов для синтеза дисперсных порошков используемых эвтектических добавок и изготовление дисперсных порошков добавок эвтектических систем, методом термолиза, выявлении закономерностей уплотнения и упрочнения керамических материалов на основе зернистого карбида кремния, с разным содержанием спекающей добавки эвтектических составов в оксидных системах:  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-SiO}_2$ ,  $\text{MgO-SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ .



### ***Научная новизна работы***

Наиболее важные позиции научной новизны, сформулированные в диссертации, состоят в следующем: наиболее эффективным действием обладают расплавы, содержащие  $MnO$  и  $TiO_2$ , которые приводят к интенсивному уплотнению при температурах всего на  $50 - 100^\circ C$  выше температуры образования расплава. Упрочнение композитов обеспечивается образованием эвтектического расплава, который смачивает поверхности зерен карбида кремния и за счет поверхностного натяжения, стягивая зерна  $SiC$  в плотную упаковку, что и приводит к снижению пористости. Научной новизной можно считать эффект отсутствия смачивания поверхности композита с эвтектической добавкой системы  $Al_2O_3-MnO-SiO_2$  в связи отсутствием взаимодействия расплава бутылочного стекла с закристилизованными фазами расплава этой системы.

***Теоретическая значимость работы*** заключается в получении новых знаний о механизме эффективного уплотнения и упрочнения при спекании композитов на основе зернистого карбида кремния с добавками субмикронных порошков эвтектических составов используемых оксидных систем с различными температурами образования расплава.

### ***Практическая значимость работы***

Показана возможность получения композитов на основе зернистого карбида кремния с пористостью  $4 - 6\%$  и высокими термомеханическими свойствами при введении в состав шихты дисперсных порошков эвтектических составов различных оксидных систем при температуре обжига от  $1250 - 1400^\circ C$ . Установление отсутствия смачивания расплавом бутылочного стекла композита с добавкой порошка эвтектики в системе  $Al_2O_3-MnO-SiO_2$  позволяет рекомендовать этот материал для применения в качестве ножниц для дозирования расплава стекла при центробежном формировании стеклотары.

***Достоверность полученных результатов*** основана на применении для получения опытных образцов современного



технологического процесса, в первую очередь, методики изготовления субмикронных порошков эвтектик оксидных систем и применением современных инструментальных методов (сканирующая электронная микроскопия, рентгенофазовый анализ, гранулометрический анализ и др.). Теоретические и практические результаты доложены на международных и всероссийских научных конференциях и опубликованы в 6 научных работах, в том числе 2 статьи в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК.

### ***Общая характеристика диссертационной работы***

Работа Кхин Маунг Сое состоит из введения, обзора литературы, объектов и методов исследований, экспериментальной части (глава 2), содержащая 8 разделов, выводов, списка использованных литературных источников.

Во введении обоснована актуальность темы диссертационной работы, выбор объектов исследований и сформулированы цели и задачи работы.

В литературном обзоре автором приведены структурные и физико-химические свойства карбида кремния, проанализированы литературные источники по методам получения композиционной керамики на основе карбида кремния, методы получения изделий из композитов с различным строением и свойствами, области применения композиционных керамических материалов на основе карбида кремния. Рассмотрены, перспективы применения добавок эвтектических составов оксидных систем для изготовления изделий на основе карбида кремния. Карбид кремния характеризуется высокой теплопроводностью, химической стойкостью. Эти свойства во многом определяют область применения изделий из SiC. Изделия из карбида кремния применяют в качестве деталей двигателей внутреннего сгорания, газотурбинных двигателей, режущего инструмента, керамических подшипников, торцевых уплотнений в насосах, фильер и сопел, элементов бронезащиты, нагревателей для получения температур до 1500°C на воздухе, шлифовального инструмента и многих других областях. В связи с



особенностями кристаллического строения для изготовления изделий из карбида кремния используют разнообразные специфические технологические методы. Все они связаны с применением специального высокотемпературного оборудования – горячее прессование, СПС – спекание, реакционное спекание, высокотемпературное спекание с оксидными добавками. Использование в качестве добавок высокодисперсных порошков эвтектических составов оксидных систем для снижения температуры спекания и упрощение технологии керамических материалов является фактически новым направлением, позволяющим получать плотные керамические материалы с высокими эксплуатационными свойствами.

Выбор добавок эвтектических составов в оксидных системах основывался на их способности формировать прочные контакты с частицами карбида кремния при температуре обжига не выше 1450°C и при этом не снижать химической стойкости керамических материалов на основе зернистого карбида кремния. Применение таких добавок в технологии керамических материалов на основе карбида кремния является перспективным и оригинальным направлением.

В разделах 2.1, 2.2, 2.3 главы 2 охарактеризованы исходные реагенты при синтезе порошков эвтектических добавок оксидных систем, характеристики исходных материалов, применяемые в работе для изготовления опытных образцов, способы их подготовки и методы исследования свойств керамики. Здесь же описаны используемые методики определения линейной и объемной усадки, открытой пористости керамики, средней плотности, водопоглощения, предела прочности при трехточечном изгибе, термостойкости по потере прочности после термического циклирования и угла смачиваемости расплавом тарного стекла.

В разделах 2.4 – 2.8 рассматриваются основные результаты экспериментальной части работы. В разделе 2.4 дается описание технологического процесса получения композиционных материалов, включающее синтез порошка добавки, подготовки шихты и изготовление



опытных образцов композитов. Для исследований использовали два состава эвтектик в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MnO}$ , различающиеся содержанием компонентов и имеющих температуру образования расплава  $1290^\circ\text{C}$  и  $1330^\circ\text{C}$ . Порошок добавки эвтектического состава в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MnO}$ , получали термолизом гомогенной шихты с учетом потери при прокаливании исходных прекурсоров гидроксида алюминия, углекислого марганца и аморфного кремнезема при температуре  $1100^\circ\text{C}$  в течение двух часов. На основании систематических работ по определению термомеханических характеристик обоснованно сделан выбор в пользу добавки эвтектического состава (В):  $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 18мас.%;  $\text{MnO}$  – 62мас.%;  $\text{TiO}_2$  – 20мас.% Установлено, что наилучшими свойствами для достижения поставленной цели обладает композит на основе зернистого карбида кремния, содержащий 5мас.% эвтектики  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MnO(В)}$  при давлении прессования 200 МПа.

В разделе 2.5 приведены результаты изучения спекания композита с добавкой порошка эвтектики в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-SiO}_2$ . Температура образования эвтектического расплава  $1140^\circ\text{C}$ . Количество добавки, которое вводили в композит, составляло 5, 10 и 15мас.%. Образцы прессовали при давлении 200 и 250 МПа. Наименьшей пористостью 4,8 % характеризуются образцы, отпрессованные при 250 МПа, содержащие 15мас.% добавки и обожженные при  $1250^\circ\text{C}$ . Прочность при изгибе образцов достигает 100 МПа.

В разделе 2.6 приведены результаты изучения спекания композита с добавкой порошка в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ . Эксперимент был разделен на две части. Сначала была проверена возможность получения композита с добавкой порошка системы  $\text{SiO}_2\text{-MgO}$ . При этом компонент  $\text{SiO}_2$  получали при обжиге образцов, в которые вводили добавку, состоящую из  $\text{MgO}$  и  $\text{SiC}$ . Последний вводили в виде дисперсного порошка с размером частиц 2-3 мкм. В обжиге  $\text{SiC}$  окисляется до дисперсного  $\text{SiO}_2$  и образует с  $\text{MgO}$  клиноэнстатит, который и избытком  $\text{SiO}_2$  упрочняет керамику при обжиге. Образцы композита с добавкой



MgO-SiC в количестве 7мас.%, отпрессованные при 200 МПа после обжига при 1400°C имели пористость 18%, прочность всего 40 МПа. Для определения возможности повышения эффективности действия добавки MgO-SiC на спекание композита на основе карбида кремния в состав добавки вводили высокодисперсный порошок оксида алюминия, содержащий 0,3% MgO. Были исследованы две серии составов: 1) SiC (100 мкм) с добавкой 20мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0,3MgO) и SiC – MgO - 1,3,5,7мас.%; 2) SiC (100 мкм) с добавкой 10,20,30мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0,3MgO) и SiC – MgO - 3мас.% и 10мас.%. Образцы прессовали при 200 МПа и обжигали при температуре 1300 - 1400°C. Результаты экспериментов: образцы с добавкой 30мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0,3MgO) и 10мас.% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0,3MgO) с добавкой 10мас.% и 7мас.% SiC – MgO после обжига при 1450°C имели пористость 4,5 и 5,8% соответственно. Прочность образцов при изгибе составляла 85 – 95 МПа. Таким образом, добавка, содержащая Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(0,3MgO) и SiC – MgO также оказывает весьма эффективной, но температура обжига выше, а количество добавок больше, чем других систем. Анализируя результаты по спеканию и упрочнению композитов с добавками порошков эвтектических составов трех оксидных систем следует отметить, что действие добавок во всех случаях оказывается одинаковым и имеет место существенного уплотнения (до 4-6% пористости) и упрочнение (до 85 - 100МПа при изгибе) образцов композитов. Таким образом, в диссертации получены результаты, имеющие существенное значение для современной концепции материаловедения в области тугоплавких неметаллических систем, которые реально применимы на практике.

В разделе 2.7 приведены результаты опытов по установлению смачивания расплавом бутылочного стекла поверхности разрабатываемых композитов. Показано, что образцы, содержащие добавку порошка системы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-MnO-SiO<sub>2</sub>, не смачиваются расплавом бутылочного стекла. Это позволило предложить применить этот материал для изготовления ножниц для дозирования расплава стекла при центробежном формовании стеклотары вместо металлических ножниц, а



высокая термостойкость использовать составы с добавкой порошка системы  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{MgO})\text{-SiO}_2\text{-MgO}$  для изготовления элементов горелок бытовых газовых плит.

В разделе 2.8 приведены технологические этапы изготовления керамических ножиц из композита на основе  $\text{SiC}$  -100 мкм с добавкой 15мас.% эвтектики системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-SiO}_2$ , а также элементов газовых горелок бытовых плит.

Представленные в диссертационной работе данные обладают новизной и являются оригинальными. Полученные результаты соответствуют поставленной цели и задачам, а тема диссертации соответствует заявленной специальности.

Работа Кхин Маунг Сое хорошо оформлена, содержит значительное количество фактического и иллюстративного материала. Основные результаты работы (выводы) четко сформулированы автором. Текст диссертации и автореферата изложен хорошим научным языком. Автореферат полностью отражает содержание диссертации. По материалам диссертации опубликовано 6 работ, в том числе 2 статьи в рецензируемых научных журналах, включенных в перечень ВАК.

***Замечания по диссертационной работе:***

1. В диссертации отсутствуют технологические схемы изготовления образцов композитов.
2. При обсуждении результатов стр. 86, предполагается образование расплава эвтектик при обжиге, которой хорошо смачивает поверхность зерен  $\text{SiC}$ , стягивая их за счет поверхностного натяжения в более плотную упаковку, что приводит к существенному снижению пористости. По-видимому, это действительно так, но было бы хорошо привести в диссертации результаты эксперимента по смачиванию используемыми эвтектиками образцов из чистого карбида кремния.
3. Есть неудачные выражения и опечатки в тексте (средняя плотность обозначена буквой  $p$ , а не  $\rho$ ; запятая поставлена после слова где, а не перед ним; в табл. 3.1 размерность плотности



указана в г/см<sup>2</sup>; опечатки в выражении *в течение* и некоторые др.). Не по правилам оформлен перенос таблицы 2.2.

Вместе с тем указанные замечания не носят принципиального характера и не влияют на общую положительную оценку работы. Диссертация Кхин Маунг Сое представляет собой завершённое исследование, направленное на решение актуальной технологической задачи.

### **Заключение по работе**

Диссертационная работа Кхин Маунг Сое «Композиционная керамика на основе карбида кремния с эвтектическими добавками в системах  $Al_2O_3-TiO_2-MnO$ ,  $Al_2O_3-MnO-SiO_2$ ,  $Al_2O_3(MgO)-MgO-SiO_2$ » является научно-квалификационной работой на актуальную тему, в которой решена важная научно-практическая задача создания целевого 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 **новые 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.

Разработана методика изготовления субмикронных порошков добавок эвтектических оксидных систем для получения композитов на основе зернистого карбида кремния с пониженной пористостью (область исследования 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, формой частиц, размером, распределением по размеру); смешивание компонентов; формование заготовок; процессы обжига и спекания; послеобжиговая обработка для придания требуемых свойств»).

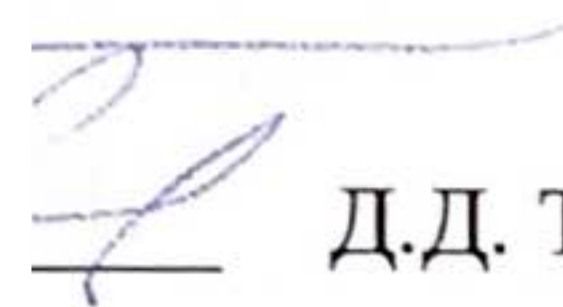
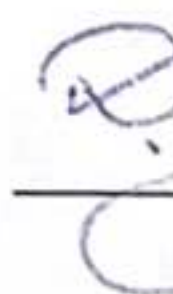
Разработана методика получения композиционного материала на основе зернистого карбида кремния с углом смачивания ( $\theta > 170^\circ$ ) и достаточно высокой прочностью на изгиб при введении в состав шихты субдисперсного порошка эвтектического состава  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MnO-SiO}_2$  (область исследования п.1.4 «Композиционные материалы на основе SiТНМ, в том числе в сочетании с металлами и органическими высокомолекулярными соединениями. Получение исходных материалов; смешивание компонентов; формирование структуры на стадии



изготовления заготовок и их последующего упрочнения; обработка материалов и изделий для придания требуемых свойств»).

Диссертационная работа по объему выполненных исследований, новизне и значимости полученных результатов соответствует требованиям п. 9 "Положения о присуждении ученых степеней" (утверждено постановлением Правительства РФ № 842 от 24.09.2013 в ред. Постановления Правительства РФ от 21.04.2016 № 335), выдвигаемым к работам, представленным на соискание ученой степени кандидата технических наук, а ее автор Кхин Маунг Сое заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 - Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Официальный оппонент, старший научный сотрудник лаборатории физико-химического анализа керамических материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, кандидат технических наук



Д.Д. Титов

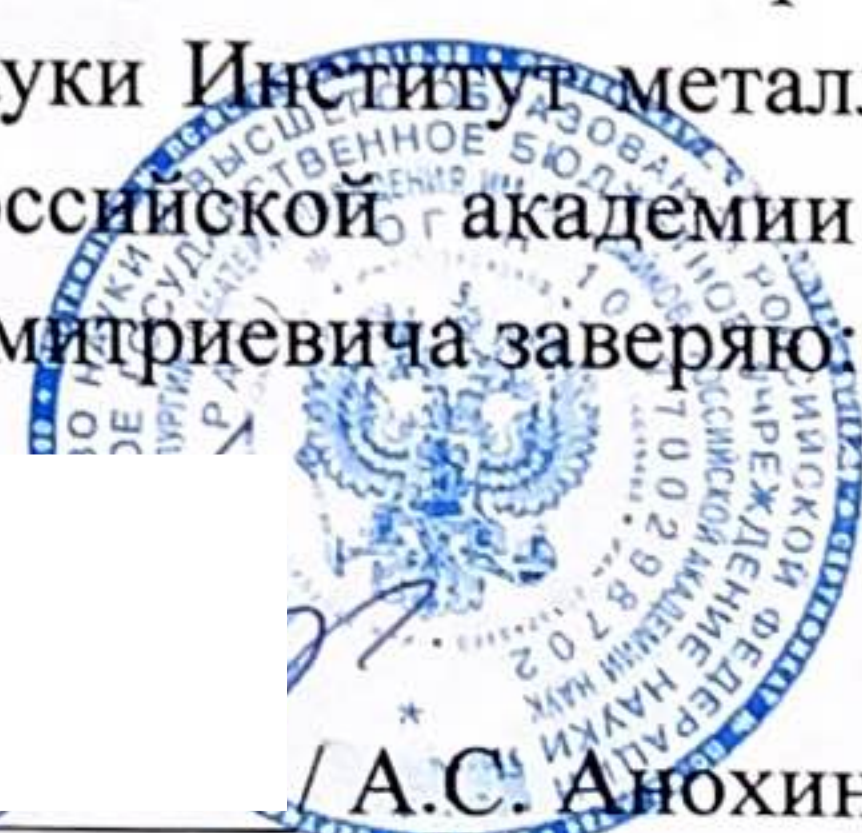
Титов Дмитрий Дмитриевич

Адрес: 119334 Москва, Ленинский проспект, д. 49

Тел.: +7(499) 135-20-60

e-mail: [imet@imet.ac.ru](mailto:imet@imet.ac.ru), [dtitov@imet.ac.ru](mailto:dtitov@imet.ac.ru)

Подпись старшего научного сотрудника лаборатории физико-химического анализа керамических материалов Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук, кандидат технических наук Титова Дмитрия Дмитриевича заверяю:



Зам. директора ИМЕТ РАН, к.т.н.



А.С. Анохин