



Зам. директора ФТИ им. А.Ф. Иоффе РАН,
д.ф.м. наук /Лебедев С.В./

2017 г.

Отзыв ведущей организации

на диссертационную работу Ершова Антона Евгеньевича

«Получение пространственно-упорядоченных биоморфных композитов, их свойства и применение», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 – Порошковая металлургия и композиционные материалы

Актуальность. В настоящее время ведется интенсивная систематическая разработка новых материалов, в том числе композиционных, обладающих уникальными механическими и функциональными свойствами. К таким материалам, безусловно, относятся и биоморфные композиты SiC/Si, SiC/Me (Me – металл), исходным сырьем для которых служит природная древесина. Биоморфные композиты SiC/Si получают путем инфильтрации расплавленного кремния в пористые углеродные матрицы, образующиеся после пиролиза твердых сортов дерева. Расплавленный кремний реагирует с углеродом, образуя карбид кремния, а оставшаяся часть непрореагировавшего избыточного кремния остается в канальных порах, формируя таким образом композит SiC/Si. После удаления избыточного кремния получают микроканальные карбидокремниевые матрицы (экокерамика SiC), при этом появляется возможность заполнения опустевших каналов расплавами различных металлов или сплавов для получения композитов SiC/Me. Такие композиты в зависимости от типа инфильтруемого металлического соединения могут обладать разнообразными свойствами, которые делают их перспективными и более

рентабельными для практических приложений по сравнению с классическими керамиками. Биоморфные SiC матрицы обладают большой механической прочностью, противостоят окислению и коррозии, легки. К преимуществам получения биоморфной керамики SiC и композитов SiC/Si на ее основе относятся большая скорость технологического процесса при относительно невысокой температуре и достаточно низкая себестоимость производства. Уникальной особенностью биоморфных композитов является возможность изготовления изделий с заранее выбранной формой. Форма будущего изделия задается путем несложной механической обработки исходной или карбонизированной древесины. После проведения пиролиза и инфильтрации Si в полученные биоуглеродные матрицы, образуются высокопрочные изделия из SiC/Si, сохраняющие первоначально заданную форму. Такая технология позволяет избежать сложной и трудоемкой обработки карбида кремния.

Несмотря на многочисленные исследования по получению, свойствам и структуре биоморфных SiC керамик и композитов SiC/Si, многие вопросы остаются неисследованными. В частности, незатронутыми являются вопросы управления структурой и свойствами биоморфных SiC/Si/C за счет предварительной механической обработки древесины. Слабо изучены возможности создания новых функциональных композитов на основе пористой биоморфной матрицы SiC путем заполнения микроканалов матрицы различными металлическими соединениями. Решению этих, важных как с научной, так и практической точки зрения задач и посвящена рецензируемая диссертационная работа, поэтому ее актуальность сомнений не вызывает.

Научная новизна полученных результатов

В процессе выполнения работы автором получен целый ряд новых результатов и на их основе сформулирован ряд важных научных выводов. В первую очередь следует отметить новизну и научную значимость следующих результатов автора:

1. Установлена взаимосвязь между структурой биоуглеродных матриц на основе уплотненной древесины и фазовым составом биоморфных SiC/Si/C композитов, проявляющаяся в увеличении содержания остаточного углерода в материале за счет снижения проницаемости каналов для расплава кремния при силицировании. В работе показано, что с ростом температуры прессования древесины доля остаточного углерода увеличивается.

2. Созданы новые биоморфные композиты со сплавами 95Sn-5Si, 76Al-19Si-5Ti и эвтектиками Pb-Bi и Pb-Sn со сложной архитектурой, позволяющей в широких пределах варьировать распределение фаз по объему образца для управления их функциональными характеристиками.

3. Получена формула, позволяющая оценивать фазовый состав (объемные доли SiC, Si и остаточного C) композитов SiC/Si/C на базе измеренных плотностей полученного композита и исходной углеродной матрицы.

Практическая значимость полученных результатов

Большая часть полученных в диссертации результатов имеет непосредственное практическое значение.

1. Разработаны важные для практики способы расчета количества кремния, требуемого для проведения процесса силицирования биоуглеродных матриц, а также способы определения фазового состава биоморфных SiC/Si/C композитов и других типов материалов, получаемых силицированием углеродных матриц.

2. Изготовлены биоморфные SiC/Me композиты, которые были использованы для создания сварного соединения между горячепрессованной карбидокремниевой керамикой и алюминиевым сплавом. Показано, что использование в качестве переходного слоя между свариваемыми деталями биоморфных SiC/Me композитов на основе градиентно-уплотненной древесины позволяет компенсировать разность коэффициентов термического расширения между керамикой и металлом и предотвратить образование трещин в сварном шве и свариваемых деталях.

3. Разработан способ нанесения защитных газоплотных карбидокремниевых покрытий на изделия из биоморфных SiC/Si/C композитов, основанный на взаимодействии расплава кремния, находящегося в материале и/или паров кремния из внешнего источника с пироуглеродом, осаждаемым на изделие при разложении метана.

4. Из биоморфных SiC/Si композитов с защитным покрытием были изготовлены экспериментальные образцы деталей для измерителей температуры газового потока внутри горячего тракта газотурбинных двигателей (ГТД), которые успешно прошли стендовые испытания на базе ОАО НПО Сатурн (г. Рыбинск).

5. Были изготовлены нагреватели с повышенной химической и термоударной стойкостью и оптимизированным распределением электросопротивления по длине изделия, которые выдерживали многократные циклы нагрева и охлаждения со скоростью $\sim 200^\circ/\text{сек}$, превосходящей на три порядка скорости нагрева в стандартных нагревателях из рекристаллизованного карбида кремния.

6. Разработана схема устройства для прямого преобразования ионизирующих излучений в электрическую энергию с использованием биоморфных композитов. Изготовлены опытные образцы преобразователей на основе биоморфных SiC матриц, заполненных эвтектикой Pb-Sn. Получен патент на полезную модель № RU 144220.

Достоверность результатов работы

Достоверность полученных результатов диссертационной работы подтверждается использованием современного оборудования и аттестованных методик исследований, значительным количеством экспериментальных данных и применением статистических методов обработки результатов, сопоставлением полученных данных с результатами других авторов.

Основные результаты диссертации опубликованы в реферируемых журналах, поэтому они хорошо известны специалистам и рецензентам. Материалы работы

неоднократно обсуждались на представительных научных конференциях.

Объем и структура работы

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, выводов, списка цитируемой литературы, включающего 94 наименования, и 2 приложений объемом 8 страниц. Работа изложена на 118 листах машинописного текста, содержит 56 рисунков и 9 таблиц.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации.

Практически все полученные результаты доведены автором до уровня, позволяющего рекомендовать их для практического использования на предприятиях и в организациях, занимающихся разработкой и исследованием композиционных материалов и в том числе биоморфных. К их числу относятся ФТИ им. Иоффе РАН, ИК РАН, ИОФ РАН, ПАО «НПО Сатурн», ООО «Вириал», холдинг «Композит», РОСНАНО и т.д.

Замечания по работе

При общей положительной оценке работы необходимо сделать следующие замечания.

1. Известно, что тонкая микроструктура самой биоморфной матрицы SiC бимодальная: состоит из зерен микронного размера и колоний нанозерен SiC, расположенных около слоев непрореагировавшего (остаточного) углерода, при этом доля наноразмерного SiC сильно зависит от пористой структуры исходной углеродной матрицы (толщины стенок углеродного каркаса). Поэтому при прессовании древесины и последующем уплотнении углеродного каркаса, может изменяться (увеличиваться) не только доля остаточного углерода, но и изменяться микроструктура самой биоморфной матрицы SiC. Данный фактор не учитывался при анализе изменения электропроводности полученных SiC/Si/C композитов, изготовленных на основе предварительно деформированной древесины. По-видимому, повышение доли непрореагировавшего кремния будет приводить, с одной стороны, к увеличению электропроводности за счет наличия

этого углерода, а с другой стороны, к росту электросопротивления за счет формирования слоев наноразмерного SiC. На результирующее электросопротивление будут влиять оба конкурирующих вклада.

2. В диссертации показана возможность получения сварного соединения горячепрессованного карбида кремния с алюминиевым сплавом через переходный слой на основе биоморфного композита из градиентно-прессованной древесины. Хотелось бы уточнить возможности и диапазон применимости данного метода не только к алюминиевым сплавам, а также и к другим технически важным металлам и сплавам.

3. Автором разработаны нагревательные элементы на основе биоморфных SiC матриц и SiC/Si/C композитов с уникальными техническими характеристиками, а именно, обладающих высокой скоростью нагрева. Однако, из приведенных в работе данных не ясно, до каких температур нагрева работают эти нагреватели и как контролировалась температура их нагрева.

4. Приведенная оценка эффективности использования биоморфных матриц для изготовления преобразователей радиации в электрическую энергию носит очень приближенный характер. Не ясно утверждение на стр. 89, почему использование матриц SiC, полученных на основе предварительно прессованной древесины, приведет к увеличению их удельной поверхности. Хотелось бы также экспериментально проверить эффективность работы предложенного преобразователя на основе биоуглеродной матрицы SiC.

5. Диссертационная работа в целом хорошо оформлена, однако не лишена ряда ошибок и опечаток, например, на рис. 19 (стр 38) на диаграмме разрушения отсутствует обозначение осей, на рис. 36 по оси абсцисс выбран неудачный масштаб, в тексте отсутствует ряд запятых.

Заключение

Сделанные замечания, которые в основном носят характер пожеланий для последующих исследований диссертанта, не могут существенным образом

повлиять на общую, несомненно, положительную оценку рецензируемой работы. Оценивая в целом диссертацию А. Е. Ершова, можно с уверенностью сказать, что работа является законченным научным исследованием и выполнена автором на высоком методическом уровне.

Новые научные результаты, полученные диссертантом, имеют существенное значение для дальнейшего развития технологии биоморфных композитов и их практического применения. Работа свидетельствует о широкой научной эрудиции соискателя и его высоких навыках исследователя. Автореферат достаточно полно и правильно отражает содержание диссертации.

По объему выполненных задач, актуальности исследования и практической значимости полученных результатов работа А. Е. Ершова полностью удовлетворяет всем требованиям ВАК, изложенным в постановлении № 842 от 24.09.2013 г. «О порядке присуждении ученых степеней» и предъявляемых к кандидатским диссертациям, соответствует паспорту специальности 05.16.06, а ее автор – Ершов Антон Евгеньевич заслуживает присуждения ему степени кандидата технических наук по специальности 05.16.06 – «Порошковая металлургия и композиционные материалы».

Отзыв обсужден и одобрен на семинаре лаборатории физики профилированных кристаллов Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе РАН (г. Санкт-Петербург) 29 ноября 2016 г.

Отзыв составлен:

Зав. Лабораторией физики профилированных

кристаллов, к.ф.-м.н.

Ст. научн. сотр., д.ф.-м..н.

Николаев В..И.

Орлова Т.С.

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
(Ioffe Institute) Адрес: 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26
Телефон: (812) 297-2245 Факс: (812) 297-1817

