

ОТЗЫВ

официального оппонента

на диссертацию **Никитина Дмитрия Сергеевича** «Плазмодинамический синтез ультрадисперсного карбида кремния», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.09.02 – Электротехнические материалы и изделия

1. Актуальность темы диссертации

Диссертационная работа Никитина Д.С. посвящена актуальному направлению современного материаловедения, связанному с разработкой и исследованием высокотемпературных конструкционных и электротехнических материалов, ядром которых является карбид кремния. Это место принадлежит карбиду кремния по праву. Действительно, карбид кремния обладает такими выдающимися свойствами, как высокая прочность, твердость, низкий удельный вес, хорошая износостойкость, отличная механическая и химическая стабильность при высоких температурах, высокая температура плавления и теплопроводность, окислительная устойчивость.

Трендом современного материаловедения является расширение сферы практического использования карбида кремния. Получили развитие высокотемпературные композиционные материалы, армированные наноразмерными частицами карбида кремния или волокнами на его основе, сверхвысокотемпературные материалы для двигателестроения, полупроводниковые массивные и пленочные карбидокремниевые материалы для микроэлектроники, оптоэлектроники и фотоники, износостойкая керамика. Это сделало проблему получения карбида кремния в виде ультрадисперсных порошков исключительно актуальной. Попытки получить порошки SiC субмикронного размера предпринимались и ранее, однако до сих пор эта проблема остается наиболее узким местом данной области материаловедения. Достаточно сказать, что в нашей стране до сих пор не освоено промышленное получение порошков карбида кремния субмикронного размера, а за рубежом лишь единичные фирмы освоили выпуск такого порошка в небольших масштабах. Существующие методы получения ультрадисперсных порошков SiC включают плазмохимические методы, осаждение из газовой фазы, золь-гель метод и некоторые другие. Однако они имеют некоторые недостатки, среди которых низкая производительность, многостадийность, энергозатратность, дороговизна прекурсоров.

Таким образом, развитие методов синтеза ультрадисперсного карбида кремния в гиперсверхзвуковой струе кремний-углеродной плазмы для решения фундаментальных и практических проблем современного материаловедения очевидна, поэтому актуальность диссертационной работы Никитина Дмитрия Сергеевича не вызывает сомнения.

2. Структура и содержание диссертационной работы

Диссертационная работа изложена на 154 страницах, содержит 95 рисунков, 19 таблиц и состоит из Введения, 5 глав, Заключения, Приложения и Списка литературы, включающего 183 наименования.

Во **Введении** обозначена актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследования, приведены краткие сведения о методе решения проблемы, научная новизна, практическая значимость работы и основные положения, выносимые на защиту, а также отмечены личный вклад автора, особенности апробации работы, степень разработанности темы исследования и достоверности результатов.

Первая глава представляет собой обзор литературы по тематике диссертационной работы. Рассмотрены особенности структуры политипов карбида кремния, их свойства и применения. Центром тяжести литературного обзора является сравнительный анализ методов получения карбида кремния, в том числе ультрадисперсного. Наиболее распространенные методы получения карбида кремния включают метод Ачесона, самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС), в том числе с предварительной механохимической активацией, плазмохимический метод, химическое осаждение из газовой фазы, золь-гель метод. На сопоставлении достоинств и недостатков этих методов, а также применимости этих методов для получения тонких порошков карбида кремния, сделан вывод об ограниченности их в осуществлении цели диссертационной работы. В конце Литературного обзора сформулировано обоснованное заключение о необходимости разработки нового метода синтеза, заключающегося в использовании высокоскоростной струи углерод-кремниевой электроразрядной плазмы как среды для реализации плазмохимической реакции соединения атомов кремния и углерода.

Во **Второй главе** подробно описана экспериментальная установка плазмодинамического синтеза с использованием высоковольтного коаксиального магнитоплазменного ускорителя, а также изложен способ синтеза карбида кремния. Эксперименты по плазмодинамическому синтезу производились на оригинальном экспериментальном стенде, включающем в себя

емкостной накопитель энергии как генератор импульсного тока. Оригинальность подхода автора и его коллег в разработке синтеза ультрадисперсного порошка карбида кремния подтверждается полученным патентом РФ на изобретение. Во второй главе также приведены те аналитические методы, которые были использованы автором для характеристики продуктов, получаемых плазмодинамическим синтезом. Эти методы включают сканирующую электронную микроскопию, просвечивающую электронную микроскопию высокого разрешения, совмещенную с электронной дифракцией на отдельных участках, качественный и количественный рентгенофазовый анализ. Для получения высокоплотных компактов было использовано искровое плазменное спекание. Для исследования микроструктуры SiC компактов, в том числе границ зерен была разработана специальная методика травления. Следует особо подчеркнуть, что для исследования продуктов синтеза было использовано современное аналитическое оборудование высокого класса и разрешающей способности.

Третья глава посвящена исследованию влияния условий инициирования дугового разряда на процесс и продукт плазмодинамического синтеза. В первом разделе этой главы показана принципиальная возможность получения ультрадисперсного карбида кремния кубической сингонии с монокристаллическим строением частиц в высокоскоростной струе углерод-кремниевой электроразрядной плазмы, генерируемой коаксиальным магнитоплазменным ускорителем. Описаны условия инициирования дугового разряда и их влияние фазовый состав и микроструктуру продуктов. В качестве способа инициирования дугового разряда предложена графитизация внутренней поверхности изолятора, при использовании которой наблюдается явление предыонизации прекурсоров. Показано, что изменение способа инициирования плазменной струи влияет, прежде всего, на время бестоковой паузы. Установлено, что нанесение на поверхность изолятора покрытия из графитового аэрозоля способствует более полной предыонизации прекурсоров и, как следствие, возрастанию выхода целевого продукта.

Последний раздел этой главы описывает влияние величины сопротивления межэлектродного пространства на фазовый состав и микроструктуру карбида кремния, синтезированного плазмодинамическим методом.

Четвертая глава занимает центральное место в диссертационной работе. В ней установлены основные закономерности влияния соотношения прекурсоров, энергетических параметров импульсного электропитания, вида струйного течения плазмы, условий и параметров инертной атмосферы на

фазовый и гранулометрический состав продуктов плазмодинамического синтеза. Важно отметить, что для выявления таких закономерностей автором была проделана огромная экспериментальная работа. Достаточно напомнить, что продуктом плазмодинамического синтеза является ультрадисперсные порошки, контроль за свойствами которого (размер частиц, состав, микроструктура) осуществлялся во всех случаях с помощью просвечивающей микроскопии высокого разрешения, сопряженной с электронной дифракцией отдельных областей, а также рентгенофазового анализа. Без преувеличения можно сказать, что полученные автором закономерности являются результатом многотрудной и очень кропотливой работы, которая и позволила ему, во-первых, выявить зависимости морфологии, фазового состава от целого ряда экспериментальных параметров плазмодинамического синтеза, а во-вторых, опираясь на установленные закономерности, получить целевой продукт – наноразмерный (около 40 нм) β -SiC – с очень высоким выходом (99%).

Пятая глава посвящена получению объемного материала на основе продукта плазмодинамического синтеза с помощью метода искрового плазменного спекания. Проведено исследование физико-механических и теплофизических свойств образцов, полученных при одинаковых условиях спекания из ультрадисперсного продукта плазмодинамического синтеза и из коммерческого SiC порошка, подвергшегося размолу в шаровой мельнице. Установлено, что наиболее плотные образцы (до 98,5 %) с твердостью 25,9 ГПа и коэффициентом теплопроводности более 70 Вт/м·К получаются из продуктов плазмодинамического синтеза при использовании спекающих Al-B-C добавок.

Заключение содержит обобщение результатов и выводы, которые подтверждают выполнение исходных задач и цели диссертационной работы.

3. Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

Обоснованность и достоверность результатов и выводов диссертационного исследования подтверждаются использованием достаточного массива воспроизводимых экспериментальных данных и использованием взаимодополняющих современных аналитических методов, отсутствием противоречий с данными, полученными другими авторами, апробацией результатов на профильных конференциях различного уровня, а также публикациями в рецензируемых российских и международных высокорейтинговых журналах.

4. Новизна научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

1. Разработан метод прямого плазмодинамического синтеза карбида кремния на основе импульсного высоковольтного коаксиального магнитоплазменного ускорителя с графитовыми электродами, обеспечивающий получение в гиперсверхзвуковой струе электроразрядной плазмы ультрадисперсного продукта с монокристаллическим строением частиц.

2. Установлены основные закономерности влияния условий инициирования дугового разряда в ускорительном канале и энергетических параметров импульсного электропитания ускорителя на процесс плазмодинамического синтеза и характеристики дисперсного продукта.

3. Определен характер влияния параметров состояния внешней газообразной среды на фазовый состав, параметры кристаллической структуры, морфологию и размеры частиц порошка карбида кремния, формирующихся при высокоскоростном распылении материала плазменной струи.

5. Опубликование и апробация материалов диссертационной работы

Автором диссертационной работы по тематике исследования опубликовано 30 работ, в том числе 10 статей в журналах, рекомендованных ВАК, 6 статей в журналах, индексируемых в базах Web of Science и Scopus, 1 из которых относится к первому (Q1) квартилю. Публикации отражают основные результаты и выводы диссертации. Также автором получен один патент РФ на изобретение. Основные положения диссертации были доложены на нескольких Всероссийских и Международных научных конференциях.

6. Соответствие диссертации и автореферата паспорту специальности 05.09.02 – Электротехнические материалы и изделия

Содержание диссертации и автореферата соответствует паспортам научных специальностей:

05.09.02 – «Электротехнические материалы и изделия»

П.1 Изучение на стадиях разработки, исследования, изготовления, эксплуатации и утилизации физико-химических процессов, определяющих свойства электротехнических и радиотехнических материалов и изделий в связи с их химическим составом, структурой и внешними условиями эксплуатации с целью обеспечения их высокого качества.

П. 2 Оптимизация параметров электротехнических, радиотехнических материалов и изделий, технологии их производства, эксплуатации и утилизации.

П. 4 Разработка методов повышения долговечности и надежности электротехнических и радиоэлектронных материалов и изделий на их основе

7. Практическая значимость результатов диссертационной работы

Система прямого плазмодинамического синтеза, на которую оформлен патент группой авторов, включая автора настоящей диссертации, позволяет получать ультрадисперсный продукт с содержанием ультрадисперсного карбида кремния до 99 %. Определен круг оптимальных экспериментальных параметров, позволяющих получать продукт плазмодинамического синтеза с наибольшим выходом SiC. Монокристаллические наноразмерные частицы SiC пригодны для использования в сфере нанoeлектроники и нано- и микроэлектромеханических систем, а также для создания керамических материалов, устойчивых к высоким знакопеременным механическим нагрузкам и агрессивной окислительной среды.

8. Замечания по диссертационной работе

1. В Литературном обзоре желательно было бы провести более подробный и глубокий анализ всей той литературы, которая непосредственно связана с получением карбида кремния в процессах, инициируемых плазмой, как наиболее близких к рассматриваемым в диссертационной работе.

2. Не вполне удачным кажется название Второй главы «Методика проведения экспериментальных и аналитических исследований». На мой взгляд, корректнее говорить о «Методах проведения», особенно в той части, которая связана с аналитическими исследованиями (микроскопическими, рентгенофазовыми и др.), а вот некоторые подразделы этой главы действительно посвящены описанию экспериментальных методик. Автор неоправданно использует английскую аббревиатуру для сокращенного названия некоторых аналитических методов, например, ТЕМ вместо ПЭМ SEM – вместо СЭМ, XRD – вместо РФА, хотя в русскоязычной научной литературе есть общепринятые сокращения. В экспериментальной части также не указана величина загрузки реагентов в реактор, что не позволяет оценить масштабность этого метода.

3. Многие заключения из экспериментов сделаны автором на сопоставлении данных количественного рентгенофазового анализа (РФА). Однако, как следует из совокупности данных электронной микроскопии, в

продуктах плазмодинамического синтеза присутствует аморфный углерод. Присутствие аморфного углерода искажает данные количественного РФА, который учитывает присутствие только кристаллических структур, что, в конечном итоге, приводит к некорректной трактовке результатов РФА.

4. С сожалением можно отметить, что автор не использовал для характеристики углеродной фазы спектроскопию комбинационного рассеяния (КР). КР спектры называют «отпечатками пальцев» углерода, поэтому использование этого метода могло бы существенно дополнить данные о процессах, происходящих в изучаемой системе.

5. Сопоставление данных Таблицы 5.2 показывает, что добавление 20% карбида кремния, полученного плазмодинамическим способом, к коммерческому SiC практически не влияет на плотность и твердость полученного материала, а более высокие механические свойства демонстрирует керамика, спеченная целиком из плазмодинамического SiC. Насколько оправданным является использование материала, полученного нетривиальным путем, для достижения показателей, не очень сильно превышающих таковые для SiC материалов из «обычных» порошков?

В этом же разделе было бы желательно сопоставить показатели, достигнутые автором, с литературными данными для SiC керамики, спеченной также методом искрового плазменного спекания.

9. Заключение

Указанные замечания не снижают научной и практической значимости результатов диссертации и носят по большей части дискуссионный характер. Диссертация написана строгим научным языком, хорошо структурирована, грамотно и ясно изложена. Следует особенно подчеркнуть очень высокий профессиональный уровень, который продемонстрировал автор работы и отметить его ключевой вклад в полученные результаты.

Рассматриваемая работа является законченной научно-квалифицированной работой, в которой содержится решение научной задачи, имеющей значение для развития области электротехнических материалов и изделий, а также изложены научно обоснованные технические разработки, представляющие интерес для развития научно-технологической базы. Работа написана соискателем самостоятельно, содержит новые научные результаты, а также имеет практическую составляющую. Автореферат и публикации правильно и полностью отражают основное содержание диссертации.

Таким образом, диссертация «Плазмодинамический синтез ультрадисперсного карбида кремния» соответствует требованиям пунктам 8 и 9 Порядка присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском Томском политехническом университете (Приказ № 93/од от 06.12.2018), а её автор, Никитин Дмитрий Сергеевич, заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.09.02 – Электротехнические материалы и изделия.

Официальный оппонент

Ведущий научный сотрудник лаборатории химического материаловедения ФНБУН «Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской Академии наук»,
доктор химических наук по специальности 02.00.21 – Химия твердого тела,

Бакланова
Наталья
Ивановна

29.04.2019

Подпись Баклановой Н.И. заверяю

Ученый секретарь ИХТТМ СО РАН

д.х.н. Т.П. Шахтшнейдер

Сведения:

Полное наименование организации:

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии твердого тела и механохимии Сибирского отделения Российской Академии наук.

Почтовый адрес: Российская Федерация, 630128, г. Новосибирск, ул. Кутателадзе, д. 18.

Телефон: +7 (383) 233-24-10 (вн. 1132).

Эл. адрес: baklanova@solid.nsc.ru

Должность: ведущий научный сотрудник лаборатории химического материаловедения.

Ф.И.О.: Бакланова Наталья Ивановна