

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Князева Кирилла Андреевича «Технологические основы формирования карбонитридокремниевых волокон», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7 – Технология неорганических веществ.

Диссертационная работа Князева Кирилла Андреевича направлена на развитие технологий производства бескерновых керамических волокон для армированных композиционных материалов и посвящена разработке технологических основ формирования карбонитридокремниевых волокон. Керамические SiCN-волокна представляют интерес в качестве армирующих высокотемпературных наполнителей, прежде всего, за счет своих физико-механических и температурных характеристик. Эти волокна обладают достаточной прочностью и работоспособны в окислительных средах и вакууме при температурах выше 1000 °С, а значит могут быть использованы в качестве армирующего материала элементов конструкций горячего тракта двигателей различного назначения. Наиболее актуально их применение в металломатричных композиционных материалах, которые разрабатываются для поршней приводных механизмов двигателей и различного рода компрессоров в авиационной, ракетно-космической и атомной отраслях промышленности. Внедрение металлокомпозиционных материалов, армированных SiCN-волокнами, в изделия позволит существенно повысить температуру их эксплуатации с уменьшением массы более чем на 20 %. В этой связи результаты диссертационной работы имеют высокую научную и практическую значимость.

Диссертационная работа Князева К.А. состоит из введения, пяти глав, заключения, списка сокращений и условных обозначений, списка литературы. Общий объем работы составляет 135 страниц, включает 69 рисунков, 12 таблиц и список цитируемой литературы из 114 наименований.

Во введении автором обоснована актуальность проводимого исследования, а именно реальный эффект от применения карбонитридокремниевых волокон в металлокомпозиционных материалах, подчеркнута и раскрыта практическая значимость работы.

В литературном обзоре рассмотрены существующие на сегодняшний день керамические волокна и способы их получения, приведены их достоинства и недостатки. Подчеркнута актуальность производства керамических волокон пиролизом полимерных прекурсоров. Исследованы различные методы формования и технологии изготовления фильер. Помимо прочего, отмечены основные направления совершенствования технологий изготовления фильер, что является весьма актуальным, поскольку на сегодняшний день производство фильер для изготовления керамических и углеродных волокон в стране отсутствует. Подробно исследованы прекурсоры SiCN-волокон, где наибольшее внимание уделено кремнийорганическим олигомерам класса силазанов. В завершении обзора рассматривается моделирование формообразования расплава полимеров в различных технологических процессах получения волокон. По результатам анализа литературы сформулированы выводы, обосновывающие цель работы.

Во второй главе приведена краткая информация о синтезе полисилазанов, используемых в качестве прекурсора карбонитридокремниевых волокон. Более подробно описаны методики проведения входного контроля прекурсора, среди которых можно отметить методику определения степени сшивки прекурсора и полимерного волокна растворением в горячем толуоле, и определение зависимости вязкости расплава прекурсора от температуры. Кинетику термического разложения прекурсора исследовали с помощью термогравиметрического анализа, а элементный состав волокон определяли методом микрорентгеноспектрального анализа.

В третьей главе исследования автор проводит моделирование течения расплава полисилазана из фильеры. Проведенные диссертантом исследования

позволили установить, что для повышения степени вытяжки волокна в процессе формования необходимо использование подфильного нагревательного устройства. Расчеты диаметра волокна, выполненные в процессе моделирования, с достаточной точностью соответствуют реальным результатам, что говорит о важном практическом значении результатов исследования.

Четвертая глава представляет собой обширное исследование режимов и зависимостей параметров процесса получения SiCN-волокон. Автором разработана и изготовлена установка расплавного формования полимерных волокон, спроектирован и изготовлен фильерный блок и фильера. Обращает на себя внимание использование современных методов численного моделирования при проектировании конструкции фильерного блока, и температурных профилей подфильной нагревательной камеры. Помимо прочего, исследована волокнообразующая способность полимерного прекурсора, определена теоретическая зависимость и спрогнозированы режимы вытяжки волокон малого диаметра, что является одним из важных требований к бескерновым волокнам, используемым в производстве изделий сложной геометрии. На изготовленной установке автором отработаны режимы получения непрерывных полимерных моноволокон, а также комплексной нити.

Исследованы и представлены механизмы кислородной и электронной сшивки полимерных полисилазановых волокон, которые позволили получить образцы сшитых полимерных нитей разного состава. Глубоко проработаны вопросы окислительной сшивки, при решении которых автор использовал современные методы исследований. При разработке технологического процесса электронной сшивки проведены расчеты дозы облучения и допустимого количества волокна на катушке для полного проникновения пучка электронов, мощностью 1,5 МэВ.

Отработаны режимы высокотемпературного пиролиза полимерных волокон с получением готового керамического SiCN-волокна. Результатом

технологического процесса электронной сшивки проведены расчеты дозы облучения и допустимого количества волокна на катушке для полного проникновения пучка электронов, мощностью 1,5 МэВ.

Отработаны режимы высокотемпературного пиролиза полимерных волокон с получением готового керамического SiCN-волокна. Результатом проведенных работ явилась разработка технологического процесса получения SiCN-волокон.

В пятой главе проводится исследование свойств изготовленных образцов SiCN-волокон. В обсуждении результатов диссертант обоснованно доказывает строение и состав полученных волокон с использованием современных методов анализа. Методом микрорентгеноспектрального анализа определены комбинации атомов в полимерах для волокон, полученные различными методами сшивки. Волокна, сшитые с помощью электронов, имеют близкое к стехиометрии соотношение кремния углерода и азота, а содержание кислорода составляет 7 ат. %, что, безусловно, является недостатком.

Внешний вид волокон, определенный сканирующей электронной микроскопией, позволяет утверждать, что волокна обладают бездефектными торцевой и боковой поверхностями. Определена зависимость содержания кислорода в волокне от температуры пиролиза и установлено, что с увеличением температуры вплоть до 1500 °С происходит его снижение. Установлена зависимость диаметра и прочности полученных волокон от температуры пиролиза, что позволило определить температурный интервал финишной обработки волокна, который составил 1200-1300 °С.

Помимо этого, определены механические характеристики полученных волокон и установлено, что волокна, сшитые с помощью электронного пучка, после испытаний при 1000 °С обладают более высокой прочностью. Автором сформулирована модельная зависимость прочности SiCN-волокон от технологических параметров их получения. Использование полученной

зависимости позволило установить, что на существующих отечественных полисилазанах возможно получать волокна с максимальной прочностью 1,6 ГПа, разработаны рекомендации по режимам производства таких волокон.

Экспериментальная часть диссертации содержит достаточный набор сведений, позволяющих утверждать, что практическая часть работы проведена на высоком уровне, исследования проводились на современном оборудовании. Объективность и обоснованность выводов, сделанных автором, в достаточной степени иллюстрирует проведенные в работе исследования и представленные результаты.

По результатам диссертационной работы опубликовано 11 научных работ: 4 статьи в изданиях, входящих в перечень, рекомендуемых ВАК, 1 патент на изобретение и 6 тезисов докладов.

К работе имеются следующие замечания:

1. В работе не приведено достаточно информации о структуре полисилазанов в волокнах, тем более что фраза в диссертации о том, что в процессе снижения температуры происходит «стеклование волокна и постепенная фиксация структуры молекул полимера» не дают основания исключить частичную кристаллизацию полисилазана. Но, к сожалению, в работе отсутствуют данные об исследованиях рентгенофазового анализа полученных волокон.

2. Фраза «цепочки молекул формируются с высокой степенью разветвления и малой ориентацией вдоль плоскости вытяжки нити. Для вытягивания и перегруппировки макромолекул в осевом направлении нити выполняется принудительная пластификационная вытяжка» содержит два непонятных для меня термина: «плоскость вытяжки» и «принудительная пластификационная вытяжка». Последнее подразумевает пластификацию системы жидким реагентом, но этого в работе нет.

3. Самое главное в работе состоит в том, что автор научился готовить армирующие волокна для металлически матриц на основе титана и

алюминия. К сожалению, даже первичных данных по совмещению керамики и металлов в работе нет, но есть гипотеза о приемлемой температуре совмещения: «при данных температурах в вакууме просадка всех типов волокон сопоставима и незначительна, что позволит формировать металлическую матрицу и композиционные материалы с высокими механическими характеристиками». А что такое «просадка»?

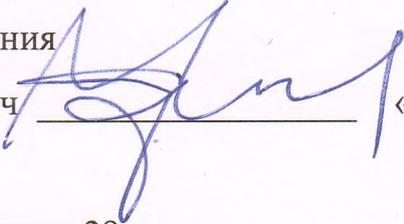
Перечисленные замечания скорее относятся к стилистическим погрешностям и ни в коей мере не снижают высокую степень научной и практической значимости работы.

Диссертационная работа Князева К.А. на тему «Технологические основы формирования карбонитридокремниевых волокон» по своей актуальности, новизне полученных результатов, практической значимости, степени реализации поставленной цели и задач, обоснованности и достоверности сделанных выводов соответствует требованиям пп.9-14 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям, и паспорту заявленной специальности 2.6.7 – Технология неорганических веществ. Автор диссертационной работы Князев Кирилл Андреевич заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.7 – Технология неорганических веществ.

Официальный оппонент:

Руководитель научного направления «Реология полимеров и формирование волокон», главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской

академии наук, профессор, доктор химических наук по специальности 1.4.7
– Высокомолекулярные соединения

Куличихин Валерий Григорьевич  «19» апреля 2025 г.

Адрес:

119991 Москва, Ленинский проспект 29

Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена
Трудового Красного Знамени Института нефтехимического синтеза им.
А.В.Топчиева Российской академии наук

(ИНХС РАН)

Телефон: +7 (495) 952-59-27*235

Электронная почта: klch@ips.ac.ru

Подпись д.х.н., В.Г. Куличихина заверяю

Ученый секретарь Федерального государственного бюджетного
учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института
нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева Российской академии наук,

доктор химических наук, доцент

Костина Ю.В.



«28» апреля 2025 г.