

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной и
инновационной деятельности

БГТУ им. В.Г. Шухова

п.н., профессор

Т.М. Давыденко

«18» *сентября* 2020 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Аунг Чжо Мо «Композиционная керамика на основе электроплавленного корунда с эвтектическими добавками в системах $Al_2O_3-TiO_2-MnO$, $Al_2O_3-MgO-MnO$, $Al_2O_3-MgO-SiO_2$, $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ », 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 Аунг Чжо Мо посвящена разработке композиционной керамики на основе электроплавленного корунда с эвтектическими добавками различных оксидных систем, что позволяет получать спеченную керамику с оптимальными эксплуатационными свойствами. Среди всех оксидных материалов и их соединений керамика на основе корунда занимает ведущее место, благодаря своим уникальным физико-механическим, термическим и электрофизическим свойствам. Большое распространение, в настоящее время, получила корундовая керамика различных типов и марок (ВК, поликор, сикор, кортим и т.д.), которая производится на основе разных видов глинозема, различными способами формования (водное литье в гипсовые формы, полусухое прессование, горячее литье из парафини-рованного шликера, пленочное литье и др).

Для получения высококачественной корундовой керамики в состав на основе глинозема вводится 0,1-0,3 % MgO , что способствует формированию изометрической кристаллической структуры, в которой пористость практически отсутствует. При использовании в качестве эвтектической добавки частично

стабилизированный диоксид циркония позволяет получать высокопрочную корундовую керамику с беспористой мелкокристаллической структурой.

Помимо различных видов глинозема в качестве сырьевых материалов для синтеза материалов из оксида алюминия широко применяют электроплавленный корунд различной зернистости. Его использование для получения плотной керамики весьма затруднительно, так как при высокотемпературном спекании происходит лишь частичное спекание в зоне контакта зерен, что не позволяет достичь максимальных свойств. При этом, технология корундовой керамики на основе электрокорунда отличается относительной простотой, заключающейся в отсутствии сложной технологии подготовки шихты, по сравнению материалами на основе различных видов глинозема. Улучшить свойства данной керамики позволит применение добавок порошков эвтектического состава оксидных систем, образующих при спекании расплав, хорошо смачивающий поверхность зерен электрокорунда, что позволит за счет стягивающего эффекта достичь максимально плотной упаковки с минимальной пористостью и максимальной прочностью. Чтобы добиться данного эффекта необходимо осуществить подбор оксидных систем эвтектического состава, что является технологически простым решением и позволит получить керамику с высокими эксплуатационными свойствами. В связи с этим диссертационная работа Аунг Чжо Мо, является, безусловно, актуальной.

Структура и содержание работы

Диссертационная работа изложена на 113 страницах машинописного текста, состоит из введения, 7 глав, общих выводов, списка литературы, включающего 100 наименований, содержит 29 рисунков и 16 таблиц.

Во введении приводятся краткие сведения о свойствах и применении керамики на основе корунда, различных добавках эвтектического оксидного состава, обосновывается актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и основные решаемые задачи, приводятся основные положения научной новизны и практической значимости.

В обзоре литературы приводятся сведения об области применения корундовой керамики. Отмечено, что благодаря набору уникальных физико-механических, теплофизических, диэлектрических свойств она находит применение во многих областях техники.

Проанализированы различные современные способы получения корундовой керамики. Показано, что на основе корунда разработаны различные керамические и огнеупорные материалы, которые могут применять при высоких

температурах и в агрессивных средах, они обладают высокой твердостью, хорошими тепло- и электрофизическими характеристиками. Однако, такие керамические материалы имеют температуру спекания около 1750 °С, что в определенной степени создает трудности для расширения производства таких материалов.

Представлены литературные данные по влиянию различных оксидных добавок на процесс спекания и свойства корундовой керамики. С применением специальных технологических приемов и добавок можно изготовить плотную мелкокристаллическую корундовую керамику с наиболее оптимальными свойствами. К развитию технологий высококачественной корундовой керамики привело введение незначительного количества частично стабилизированного диоксида циркония (ЧСДЦ). Такая керамика на основе корунда может достигать предел прочности при изгибе до 500 МПа и значительно выше.

В современной технологии корундовой керамики стали широко применять добавки эвтектических составов в двойных, тройных и более оксидных системах. Такие типы добавки при обжиге образуют жидкую фазу, которая хорошо смачивает зерна корунда, в результате уплотнение керамики происходит за счет поверхностного натяжения жидкой фазы. Использование таких типов добавок, обеспечивающих образование эвтектического расплава в процессе обжига, позволяет снизить температуру спекания таких композиций до 1300–1550°С.

Электроплавленный корунд можно использовать в качестве исходного материала вместо различных видов глиноземов определенной дисперсности и чистоты, но только при применении в качестве спекающих добавок порошков эвтектических составов оксидных систем. Несомненно, что уплотнение таких композиций будет определяться количеством и свойствами порошка добавки и образующегося из него расплава при обжиге, а прочность – прочностью и силами их связи с поверхностью зерен ЭПК закристаллизованных фаз.

Во второй главе приведены направления исследований, характеристики исходных материалов, применяемые в работе, обоснование выбора эвтектических добавок и технология получения корундовой керамики. Приведены методики и приборы для исследования микроструктуры и свойств получаемых корундовых материалов, в том числе микротвердость, рентгенофазовых анализ, электронная микроскопия и дифференциально–термический метод анализа.

В третьей главе приведены результаты исследований получения двух видов композиционной керамики на основе электрокорунда с размером зерен 20 мкм (F–600) и размером зерен 10 мкм (F–1000) с добавкой эвтектического

состава в оксидной системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MnO}$. Проведена сравнение процессов уплотнения и упрочнения от содержания добавки и температуры обжига, чтобы оценить насколько велико влияние размера зерен ЭПК на исследуемые процессы.

В результате было установлено, что при использовании эвтектической добавка в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MnO}$ при всех температурах обжига $1450 - 1550^\circ\text{C}$ происходит равномерное одинаковое уплотнение при всех количествах вводимой добавки, что обусловлено образованием одинакового количества расплава при одном и том же количестве добавки. Показано, что для образцов с электрокорундом F-1000 имеет место равномерное одинаковое при всех температурах обжига уплотнение с достижением плотности $3,82 \text{ г/см}^3$. При обжиге образцов с электрокорундом F-600 наблюдается более интенсивное спекание, плотность достигает значений $3,87 - 3,89 \text{ г/см}^3$. При содержании добавки 3 % мас. обеспечивается спекание до пористости менее 0,5 %, а при 7 % – до 0,2 %, при этом прочность при изгибе составила 210-250 МПа.

В четвертой главе изучено влияние содержание эвтектической добавки в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-MnO}$ на процесс спекания и свойства корундовой керамики. Технологической особенностью подхода к получению порошков добавки являлось проведение отдельно синтеза двух шпинелей: $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{MnO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, с дальнейшим их совместном использовании при соотношении 1:1 с образованием эвтектики при температуре плавления 1505°C .

В результате было установлена возможность получения плотной керамики из электроплавленного корунда при использовании высокодисперсных порошков добавок эвтектических составов (система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-MnO}$) при концентрации 10-15 % обеспечивает спекание по жидкофазному механизму. Полученная керамика характеризуется плотностью $3,81\text{-}3,82 \text{ г/см}^3$ при открытой пористости около 0,4 % и пределе прочности при изгибе 200–220 МПа.

В пятой главе приведены результаты изучения влияния на процессы уплотнения, фазообразования и упрочнения композиционной керамики на основе электроплавленного корунда при спекании в присутствии эвтектических добавок систем $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$ и $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$.

Выявлен, что оптимальное содержание эвтектической добавки $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$ составляет 15 %, при этом полученные образцы отличаются минимальным значением пористости 0,12 % и максимальным значением прочности при изгибе 328 МПа. Микроструктура керамики с плотностью $3,56 \text{ г/см}^3$ имеет ламеллярное строение, вокруг зерен электроплавленного корунда локализованы субмикронные равноосные включения закристаллизованной эвтектической

добавки, образующие непрерывный каркас из кордиерита, протоэнстатита и кристобаллита.

Установлено, что при использовании в качестве эвтектической добавки системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$, в температурном интервале обжига 1500-1550°C, минимальная пористость образцов составляет 15 %, а предел прочности при изгибе не превышает 120 МПа. Увеличение количества добавки и повышение температура обжига, автором, считается нецелесообразным, так как это композиция не имеет никаких преимуществ перед композитом с добавкой эвтектики системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$ с более высоким эксплуатационными показателями, потому дальнейших исследований с добавкой системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ не проводились.

В шестой главе изучены процессы спекания до высокой плотности, формирования микроструктуры с повышенной прочностью корундового композитного материала с добавкой нанодисперсного порошка стабилизированного (3,0 моль% Y_2O_3) диоксида циркония, модифицированного эвтектической добавкой в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MnO}$. Были определены основные физико-механические характеристики полученных образцов (плотность, пористость, прочность при изгибе, микротвердость).

В результате было выявлено, что спекание электрокорунда в присутствии наночастиц стабилизированного диоксида циркония осуществляется при прочих равных условиях более полно. Получаемые при этом образцы отличаются более высокими значениями плотности, твердостью и более низкой пористостью по сравнению с образцами из электроплавленного корунда и эвтектической добавки. Показано, что введение в состав материала нанодисперсного ZrO_2 в присутствии спекающей добавки на основе эвтектики приводит к формированию специфической структуры материала по типу «композит в композите». Следует отметить, что данные исследования выполнены при финансовой поддержке Минобрнауки России, в рамках соглашения №14.574.0158 «Разработка технологии получения новых функциональных керамоматричных композиционных материалов, с улучшенными электрофизическими и термомеханическими свойствами для оборонной, электронной и авиакосмической промышленности».

В седьмой главе приведено обсуждение результатов исследований и рекомендации по применению разработанных корундовых композиционных материалов.

В заключении диссертации приведены общие выводы.

Новизна исследований, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации

В результате проведенных исследований установлен характер влияния на значения усадки и пористости композитов в зависимости от температуры обжига за счет изменения состава эвтектической добавки оксидной системы, концентрации добавки и температуры образования расплава. Минимальная пористость композитов 0,2-1 % при плотности 3,80-3,89 г/см³ достигается при 7 или 15% мас. добавки при температуре обжига 1550°С.

Установлен, что спекание образцов композитов осуществляется для всех составов по жидкофазному механизму, заключающемуся в образовании при обжиге расплавов эвтектик, которые смачивают поверхность зерен электрокорунда и за счет сил поверхностного натяжения расплава стягивает зерен до максимально плотной упаковки. При этом о перемещении зерен электрокорунда в объеме пор свидетельствует наличие усадки образцов и изменение пористости. Расплав, располагающийся по поверхности зерен корунда, при охлаждении кристаллизуется с образованием соответствующих фаз, определяющих упрочнение композитов.

Выявлено, что при использовании эвтектической добавки в системе Al_2O_3 - TiO_2 - MnO в интервале температур обжига 1450-1550°С происходит равномерное одинаковое уплотнение при всех количествах вводимой добавки, за счет образования одинакового количества расплава при одном и том же количестве добавки. При этом свойства расплава оказываются одинаковыми, о чем свидетельствует кривая усадки, аналогичная кривой изменения пористости.

Установлено, что микроструктура получаемых композиционных материалов имеет ламинарное строение, за счет образования вокруг зерен электроплавленного корунда локализованных субмикронных равноосных включений закристаллизованных фаз, которые образуют непрерывный каркас из кристаллизующихся соединений. Показано, что композит на основе системы электрокорунд – диоксида циркония, модифицированный эвтектической добавкой, имеет однородную равнокристаллическую структуру, образуя промежуточные слои между зернами ЭПК по типу — композит в композите.

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 8 научных работ, в том числе 3 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 пористостью менее 0,5 % и пределом прочности на изгиб до 320-440 МПа на основе электроплавленного корунда. Разработана простая технология новых плотных композиционных керамических материалов на основе электроплавленного корунда с температурой спекания 1550°C с использованием различных эвтектических добавок оксидных систем. Композиционная керамика на основе электроплавленного корунда может быть использована для применения в качестве износостойких изделий, деталей для электронной техники, элементов бронезащиты.

По диссертации имеется ряд замечаний

1) В главе 3 в разделе 3.2 представлены экспериментальные данные по составам, термообработанным при 1500 и 1550 °С. Следовало бы привести данные после обжига при 1450 °С, с целью проведения сравнения свойств составов, представленных в разделе 3.1.

2) В главе 6 на стр. 91 указано, что порошок электрокорунда представляет собой полидисперсную смесь из частиц размером 3-15 мкм., но исходя из данных рис. 6.1 (а), где приведена микрофотография порошка размер частиц составляет от 20 мкм и выше.

3) В главе 6 на рис. 6.3 (стр. 95) отсутствует размерная шкала, что затрудняет идентифицировать размер частиц.

4) Есть неудачные выражения и опечатки в тексте.

Заключение

Диссертационная работа Аунг Чжо Мо «Композиционная керамика на основе электроплавленного корунда с эвтектическими добавками в системах $Al_2O_3-TiO_2-MnO$, $Al_2O_3-MgO-MnO$, $Al_2O_3-MgO-SiO_2$, $Al_2O_3-SiO_2-TiO_2$ » является научно-квалификационной работой, на актуальную тему, в которой

прослеживается логика и путь создания композиционного материала на основе электроплавленного корунда при низких температурах обжига. 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. (3 публикации в изданиях, входящих в перечень ВАК, из 8 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 электроплавленного корунда с эвтектическими добавками в системах $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-MnO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-MnO}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-SiO}_2$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-TiO}_2$ » 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 электроплавленного корунда, характеризующегося высокой прочностью и низкой пористостью, который может быть использован для производства износостойких изделий, деталей для электронной техники и элементов бронезащиты.

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 "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 Аунг Чжо Мо заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов».

Отзыв заслушан и одобрен на заседании кафедры технологии стекла и керамики Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» № 2 от «25» сентября 2020 г.

И.О. заведующего кафедрой
технологии стекла и керамики
химико-технологического института
ФГБОУ ВО «Белгородский
государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова»,
кандидат технических наук,
доцент

Дороганов Владимир Анатольевич

Почтовый адрес:

30812, г. Белгород, ул. Костюкова д.46

Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова» (ФГБОУ ВО БГТУ им. В.Г. Шухова), кафедра технологии стекла и керамики химико-технологического института

Телефон: (4722)54-20-87

Факс: (4722)55-71-39

E-mail: rector@intbel.ru