


«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по научной и
инновационной деятельности
БГТУ им. В.Г. Шухова
д.в.н., профессор

 Т.М. Давыденко
«28» марта 2019 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Зо Е Мо У «ПОРИСТАЯ И ВЫСОКОПОРИСТАЯ
КЕРАМИКА ИЗ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ И КАРБИДА КРЕМНИЯ»,
представленной на соискание ученой степени доктора технических наук по
специальности 05.17.11 - «Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов».

Актуальность темы диссертационной работы.

Диссертационная работа Зо Е Мо У посвящена решению актуальной научной и практической задачи – получению пористой проницаемой керамики для создания фильтров с высокой водо- и газопроницаемостью. В настоящее время актуальной проблемой для ряда тропических стран, является дефицит чистой питьевой воды. В данных странах условия окружающей среды создают благоприятные условия для развития и размножения вредоносных (патогенных) бактерий в водных ресурсах. Одной из таких стран является Республика Союза Мьянмы, в которой актуальной задачей является сооружение стационарных и мобильной станции очистки воды. Одним из широко распространенных материалов для получения фильтрующих элементов является проницаемая керамика на основе электроплавленного корунда (ЭПК), которая характеризуется высокой химической стойкостью и прочностью. Однако, синтез таких материалов связан с высокими температурами обжига, что повышает энергозатраты на производство. Для снижения температуры спекания керамики на основе ЭПК применяют различные добавки, которые при спеканию дают легкоплавкие эвтектики, что позволяет получать материал с достаточной высокой прочностью при сохранении значительной пористости при более низких температурах. В связи с этим, актуальность темы диссертационной работы, направленной на выявление закономерностей формирования проницаемой керамики на основе оксида алюминия и карбида кремния, не вызывает сомнения, т.к. она обоснована потребностями народного хозяйства и современной промышленности.

Структура и содержание работы.

Диссертационная работа изложена на 253 страницах, состоит из введения, обзора литературы, объекты и методы исследования, трех глав экспериментальной части, общих выводов, списка использованных источников, включающего 226 наименований; содержит 38 таблиц и 61 рисунок.

Во введении приводится краткое описание диссертации, обосновывается актуальность работы, формулируется цель и основные решаемые задачи, отмечается их новизна и практическая значимость.

В обзоре литературы приводятся сведения о технологических особенностях изготовления пористой керамики из оксидных материалов за счет рационального подбора зернового состава заполнителя и оптимальной концентрации различных типов вяжущих. Рассмотрены взаимосвязи между свойствами пористых керамических материалов и их структурой, которые описываются различными аналитическими и эмпирическими уравнениями. Анализируются сведения о свойствах пористых керамических материалов (размер, распределение и удельная поверхность пор, проницаемость, механические и физические показатели и т.д.). Приводятся сведения о специальных добавках, которые позволяют снижать температуру обжига за счет образования легкоплавких эвтектик при спекании. Для изготовления фильтрующих материалов обусловлен выбор керамики на основе корунда, за счет набора уникальных свойств, что позволяет его использовать в различных областях техники.

Во второй главе описываются характеристики исходных материалов наполнителей: электрокорунд белый (0,5 - 3 мм), электроплавленный корунд F180, F360, F600 (10-80 мкм), глинозем ГН-1 (40-60 мкм), зеленый карбид кремния F600, F360, F120. В качестве упрочняющих связок использовались: полуфарфоровая масса ПФЛ-1, легированный MgO тонкодисперсный корунд, дисперсная смесь карбида кремния и оксида магния (2:1), гидроксид алюминия, оксид кремния и т.д. Для оценки полученных материалов использованы как стандартные методики, так и методы исследования с применением современного оборудования: растровый электронный микроскоп Vega3 фирмы Tescan, вибровискозиметр серии SV-10, комплект для определения плотности AD -1653.

В третьей главе представлены результаты исследования образцов керамических материалов на основе монофракционных порошков ЭПК (фракции 0,5 мм) с добавкой от 1 до 10 % ПФЛ. Формование образцов производилось при двух удельных давлениях 25 и 50 МПа. Спекание образцов проводилось при температурах 1350 и 1450°C. Установлен механизм формирования пористой структуры при изменении давления прессования, температуры обжига и концентрации ПФЛ. Показано влияние изменения данных параметров на коэффициент газопроницаемости и средний радиус пор.

Приведены результаты исследования образцов пористых материалов на основе различных составов двухфракционных порошков ЭПК (фракции 0,5 и 2-3 мм) с добавкой 5 % ПФЛ, отформованных при 25, 50 и 100 МПа и

термообработанных при 1350 и 1450°C. Установлен механизм влияния зернового состава заполнителя на основные физико-механические характеристики, коэффициент газопроницаемости и средний радиус пор проницаемой керамики.

Рассмотрены результаты исследования образцов проницаемой керамики на основе трехфракционных порошков ЭПК (фракции 63-80 мкм, 28-40 мкм, 10-14 мкм) с добавкой от 3 и 5 % ПФЛ, обожженных при 1450 и 1500°C. Установлен характер изменения основных физико-механических характеристики, коэффициента газопроницаемости и среднего радиуса пор от фракционного состава, температуры термообработки и концентрации вяжущего.

Представлен анализ результатов исследования образцов керамических материалов на основе монофракционных (фракции 0,5 мм) и трехфракционных порошков ЭПК (фракции 10-80 мкм) с добавкой 1-5 % дисперсного оксида алюминия (размер зерен около 2 мкм), легированного MgO и дисперсной смеси SiC – MgO (размер зерен 1-4 мкм). Формование образцов проводилось при давлениях 25 - 100 МПа с последующим обжигом при 1450, 1500 и 1550 °C. Установлены закономерности изменения основных физико-механических характеристик, коэффициента газопроницаемости и среднего радиуса пор от температуры термообработки, концентрации добавок и давления формования.

Приведены результаты исследования образцов пористой керамики на основе трехфракционного заполнителя из ЭПК с добавкой 5 % дисперсного оксида алюминия (размер зерен около 2 мкм), легированного MgO и дисперсной смеси SiC – MgO (размер зерен 1-4 мкм). Отличительной особенностью данных составов является использование выгорающей добавки в виде гидрокарбонат аммония NH_4HCO_3 в количестве 15, 30 и 45 % (сверх 100 %). Формование образцов проводилось при давлении 100 МПа с последующей термообработкой при 1450, 1500 и 1550 °C. Установлены закономерности изменения основных физико-механических характеристик, коэффициента газопроницаемости и среднего радиуса пор от температуры обжига, вида упрочняющей добавки и содержания парообразователя.

В четвертой главе приведена технологическая схема получения высокопористого ячеистого материала (ВПЯМ) на основе глинозема методом шликерной пропитки пенополиуретановой матрицы. Шликер для формования характеризовался влажностью 24 % и состоял из глинозема ГН-1 с добавкой 10-90 % ПФЛ-1. Представлены результаты определения вязкости шликера. Образцы керамического ВПЯМ обжигались при температурах 1350, 1450 и 1550 °C. Показана взаимосвязь между диаметром ячеистой пористости и газопроницаемостью полученных материалов. Проанализированы закономерности изменения основных физико-механических характеристик образцов в зависимости от диаметра ячеистой пористости, температуры обжига и содержания упрочняющей добавки.

Рассмотрены результаты исследования образцов пористой керамики на основе карбида кремния с добавкой муллита, синтезированного в присутствии 1-5 % Y_2O_3 . Образцы ВПЯМ получали путем пропитки пенополиуретана

(ППУ) шликером, полученным из смеси карбида кремния и муллита, с влажностью 24 % с последующим обжигом при 1350 и 1450 °С. Установлены закономерности изменения основных физико-механических свойств образцов материала перемычек ВПЯМ в зависимости от концентрации Y_2O_3 и температуры обжига.

Представлены результаты исследования экспериментальных образцов пористой керамики, различного состава, на кислотостойкость и щелочестойкость. Установлено, что кислотостойкость материалов составляет не менее 99,2 %, а щелочестойкость - не менее 98,2 %.

В пятой главе приведено краткое описание полученных экспериментальных результатов с разъяснениями.

В заключении диссертации приводятся основные выводы.

Новизна исследования и полученных результатов, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации.

В соединениях, состоящих из монофракционного ЭПК, при увеличении связки из полуфарфора (ПФ) в количестве от 1 до 10 % (масс.) способствует ее равномерному распределению в структуре керамики, что позволяет уменьшить влияния давления прессования на величину пористости и средней плотности керамики.

В композитах на основе двухфракционного заполнителя на основе ЭПК снижение содержания мелкой фракции за счет увеличения крупной не привело к значительному изменению открытой пористости, но значительно увеличило среднюю плотность и прочность. Это произошло в результате формирования оптимального зернового распределения каркаса во время прессования.

Для образцов на основе трехфракционных составов заполнителя выявлены закономерности влияния вида и содержания связки, изменения температуры обжига на основные физико-механические характеристики и газопроницаемость образцов. Установлено, что механизмы упрочнения керамики в обжиге при использовании двух видов связок принципиально отличаются. В присутствии связок Al_2O_3 (0,25 % MgO) упрочнение в обжиге определяется степенью взаимодействия частиц глинозема между собой и поверхностью зерен электроплавленного корунда за счёт диффузионного процесса, эффективность которого зависит от дисперсности порошка связки и зерен электроплавленного корунда. Показано, что при использовании связки $SiC-MgO$ в процессе обжига SiC окисляется и переходит в очень активный SiO_2 , который с MgO образует эвтектический расплав, который хорошо смачивает зерна электроплавленного корунда, при охлаждении кристаллизуется с существенным упрочнением образцов.

Применение выгорающей добавки (NH_4HCO_3), варьирование давления прессования, температур обжига для смеси полифракционного электроплавленного корунда со связками из системы $SiC-MgO$ или Al_2O_3 (0,25 % MgO) позволило увеличить пористость при неизменной высокой прочности. Максимальное значение предела прочности при изгибе (44 МПа) было достигнуто для образцов, отпрессованных под давлением 100 МПа с добавкой

15 % NH_4HCO_3 после обжига при температуре 1450°C . Это достигается за счет обеспечения равномерной укладки частиц шихты при прессовании и равномерное удаление выгорающей добавки при обжиге с образованием дополнительной открытой пористости.

При получении керамических высокопористых ячеистых материалов дублированием полимерной матрицы из пенополиуретана (ППУ) установлены закономерности формирования структуры и свойств высокопористых проницаемых материалов на основе природного алюмосиликатного сырья для Республики Союз Мьянмы. Установлено влияние параметров полимерной матрицы (диаметр ячейки, размеров заготовки) при получении высокопористых проницаемых материалов. Показано, что увеличение количества связки фарфоровой массы более 50 % приводит к понижению значения прочности высокопористых материалов, но обеспечивает работу изделий при высоких температурах (1450°C). Доказано, что применение предварительно синтезированного муллита с добавками Y_2O_3 (1, 3, 5 %) к порошку SiC повышают прочность образцов.

Достоверность результатов подтверждается отсутствием противоречий данных, полученных в работе с использованием современного исследовательского оборудования и разных методов испытаний, с признанными теоретическими взглядами и имеющимися экспериментальными величинами, излагаемыми в отечественной и зарубежной литературе. Полученные автором результаты прошли апробацию на международных и всероссийских научных конференциях. По теме диссертации **опубликовано** 19 работы, включая одно учебное пособие и 12 работ, входящих в перечень ведущих рецензируемых научных журналов, рекомендованных ВАК РФ.

Значимость для науки и производства, полученных автором диссертации результатов.

Исследованы в широком интервале составы пористой проницаемой керамики, получаемые методом варьирования зернового состава, дающие возможность изготавливать широкий ассортимент материалов для фильтрации с различными эксплуатационными свойствами, что позволит более обоснованно их применять в решении конкретных задач водоочистки и очистки других жидкостей в Республике Союз Мьянмы.

Предложен оригинальный способ получения пористой проницаемой керамики методом варьирования зернового состава и высокопористой ячеистой керамики методом дублирования матрицы из пенополиуретана, которые, благодаря своей простоте, могут быть быстро реализованы для изготовления фильтров различного назначения в промышленном масштабе в Республике Союз Мьянма.

По диссертации имеется ряд вопросов и замечаний:

1) В главе №2 не приведено описания печей для обжига образцов, формовочного оборудования и оборудования для испытания прочностных характеристик образцов.

- 2) Исходя из микрофотографий, представленных на рис 3.2, средний радиус пор материалы на порядок выше чем был рассчитан по методике, описанной в главе №2.
- 3) Как можно объяснить тот факт, что в разделе 3.2, исходя из анализа данных представленных на рис. 3.7-3.8, при повышении температуры обжига открытая пористость практически не изменяется или незначительно снижается, а средний радиус пор возрастает.
- 4) Не совсем понятно, почему автор при переходе от одно- (разделы 3.1-3.2) и двухфракционных (разделы 3.3-3.4) составов заполнителя (размер от 500 до 3000 мкм) к трехфракционному (разделы 3.5-3.6.) выбрал на несколько порядков меньший размер от 10 до 80 мкм.
- 5) В разделе 3.8 значения коэффициента газопроницаемости и среднего радиуса пор представлены для составов, отформованных при 25 МПа, а для образцов, отформованных при других давлениях, данные не приведены.
- 6) В главе № 3 не представлены данные по значению огневой усадки для всех исследуемых составов.
- 7) В разделе 4.1 не представлены результаты определения коэффициента газопроницаемости и среднего радиуса пор для составов при различной концентрации ПФЛ и разной температуре обжига.
- 8) В разделе 4.2 при получении исходной сухой смеси для приготовления шликера не указано содержания порошка муллита.
- 9) В названии табл. 4.6 указано, что это свойства высокопористого ячеистого материала, а это свойства материала, имитирующего перемычки между ячейками.
- 10) В таблице 4.7 представлены свойства высокопористого ячеистого материала или материала, имитирующего перемычки между ячейками?
- 11) В списке использованных источников встречаются одинаковые источники.

Заключение.

Диссертационная работа Зо Е Мо У «Пористая и высокопористая керамика из оксида алюминия и карбида кремния» является законченной научно-квалификационной работой, в которой изложены новые научно обоснованные технологические и технические решения, обеспечивающие решение важной научно-технической задачи – получению пористой проницаемой керамики для создания фильтров с высокой водо- и газопроницаемостью. Автореферат и публикации достаточно полно отражают основные результаты и выводы, представленные в диссертации.

Диссертационная работа по объёму выполненных исследований, новизне и достоверности полученных результатов и выводов соответствует требованиям п.9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842, предъявляемым к докторским диссертациям, а её автор Зо Е Мо У заслуживает присуждения учёной степени доктора 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» № 8 от «20» марта 2019 г.

Заведующий кафедрой
технологии стекла и керамики
химико-технологического института
ФГБОУ ВО «Белгородский
государственный технологический
университет им. В.Г. Шухова»,
доктор технических наук,
профессор


Евтушенко Евгений Иванович

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

