

«УТВЕРЖДАЮ»
Ректор федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения
высшего образования
«Санкт-Петербургский
государственный
технологический институт
(технический университет)»



д.т.н.

« А.П. Шевчик

23.07 2020 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертационную работу
Сениной Марины Олеговны

«Исследование влияния уплотняющих добавок различного механизма действия на спекание керамики из алюмомагниево-шпинели»,
представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Плотные и высокоплотные керамические материалы являются достаточно перспективными в современной технике. В последние десятилетия актуальным вопросом становится создание функциональной керамики, обладающей заданным набором свойств, для выполнения определенных задач. На настоящий момент в области изделий специального назначения керамика из алюмомагниево-шпинели (АМШ) является одним из наиболее представляющей интерес, так как обладает широким спектром физико-механических свойств высокого уровня.

Недостатком керамики из алюмомагниево-шпинели является необходимая для получения плотного материала высокая температура спекания, а также применение горячего прессования, что делает технологию энергоемкой и дорогостоящей.

Для получения высокоплотной керамики широко применяется использование спекающих добавок, которые позволяют также снизить температуру спекания и повысить энергоэффективность процесса. В общем

случае действие подобных добавок для прозрачной керамики достаточно хорошо изучено, однако, виды уплотняющих добавок и их влияние на свойства керамики из алюмомагниевого шпинели рассматривалось ранее не так широко, поэтому данная тема диссертационной работы М.О. Сениной, направленная на рассмотрение уплотняющих добавок для шпинели представляется актуальной.

Целью работы являлось выявление закономерностей уплотнения керамики на основе алюмомагниевого шпинели при спекании в вакууме путем применения спекающих добавок различного механизма действия: испаряющаяся добавка оксид бора B_2O_3 , образующий твердый раствор со шпинелью оксид галлия Ga_2O_3 , добавка комбинированного действия фторид лития LiF .

Новизна исследований и полученных результатов

В качестве новых результатов в работе М.О. Сениной можно отметить подробное изучение параметров синтеза порошков алюмомагниевого шпинели стехиометричного состава для дальнейшего получения плотной керамики. Также интерес представляет выявление действия уплотняющих добавок: показано три добавки, работающих по разным механизмам: испаряющемуся (B_2O_3), дефектообразованию за счет формирования твердого раствора (Ga_2O_3) и комбинированному (LiF), способствуют образованию плотной структуры керамики, однако наибольшей влияние на спекание оказывает добавка комбинированного действия.

Выявлено действие спекающей добавки комбинированного типа LiF , которая изменяет механизм спекания с твердофазного на жидкофазный на начальных стадиях, что, в свою очередь, приводит к интенсификации процессов массопереноса и припекания частиц, обеспечивающих получение плотной керамики.

Определена концентрация оксида галлия и фторида лития в алюмомагниевого шпинели, позволяющие получать стабильные монофазные твердые растворы с кубическим типом кристаллической решетки, позволяющие создавать прозрачную керамику на основе АМШ, а также оптимальная концентрация оксида бора, способствующая образованию более плотной структуры керамики из шпинели.

Практическая значимость представленных результатов состоит в выявлении влияния метода получения и температур синтеза на параметр решетки алюмомагниевого шпинели. Подобраны технологические решения обработки порошков, удовлетворяющих требованиям для создания плотной керамики, методами термолиза солей и гидроксидов (термический синтез из основного карбоната магния и гидроксида алюминия, температура $1200\text{ }^\circ\text{C}$,

выдержка 2 ч), а также получения прекурсора керамики методом обратного гетерофазного соосаждения (соосаждение из раствора нитрата магния и алюминия в раствор аммиака). Также важным является установление влияния концентрации и способа введения в шихту спекающих добавок. В результате исследования определены концентрации добавок, позволяющие добиться максимального уплотнения: 9,6 мол. % B_2O_3 , 12,3 мол. % LiF, 7 мол. % Ga_2O_3 , ($T_{обж}=1750\text{ }^\circ\text{C}$).

Обоснованность и достоверность результатов диссертационной работы.

Эксперименты проводили с помощью высокоточной аппаратуры, в частности, на установке Q-1500D, системы Paulig-Paulig-Erdey, сканирующем электронном микроскопе Tescan MIRA III XMU, рентгенофлуоресцентном анализаторе «Orbis PC» фирмы «EDAX», рентгенофазовом дифрактометре ДРОН-3М, высокотемпературном синхронном термоанализаторе Netzsch STA 449 F3 Jupiter, просвечивающем электронном микроскопе LEO912 AB OMEGA, лазерном дифракционном анализаторе размера частиц Analysette 22 NanoTec фирмы Fritch, дилатометре DIL 402 C с вакуум-плотной печью NETZSCH, спектрофотометре Shimadzu UV-3600, UV-VIS-NIR, твердомере Micro-hardness Tester 401/402 MVD.

Объем и структура диссертации.

Диссертационная работа по содержанию и структуре полностью отвечает научно-квалификационной работе на соискание степени кандидата технических наук. Работа изложена на 140 страницах машинописного текста, содержит 7 таблиц, 99 рисунков и 15 формул. Работа состоит из введения, трех глав (обзор литературы, методической части, экспериментальной части), выводов и списка цитируемой литературы, содержащего 86 ссылок.

Во введении обоснован выбор направления исследования, а также актуальность работы.

В первой главе представлен обзор литературы, посвященный основным факторам, влияющим на получение высокоплотной керамики. Один из разделов касается рассмотрения способов получения порошков алюмомагниево-шпинели, факторам, влияющим на получение высокодисперсных, активных к спеканию порошков, выбору наиболее подходящих для современной технологии шпинельной керамики методов получения порошков стехиометрического состава. Рассмотрены факторы, влияющие на получение плотной керамики, в частности, применение уплотняющих добавок. Показаны механизмы действия разных добавок и условия их использования.

Вторая глава содержит экспериментальные методики, касающиеся методов исследования получаемого керамического материала. Также сформулированы цель и задачи исследования, приведено обоснование выбора уплотняющих добавок.

Третья глава содержит экспериментальные результаты и их обсуждение с целью определения оптимальных условий получения плотной керамики из шпинели с применением уплотняющих добавок.

В первой части рассматривается синтез порошков алюмомагниевого шпинели с применением обратного гетерофазного соосаждения из растворов солей, а также термический синтез. Показано влияние метода получения порошка и температуры синтеза на фазовый состав и параметр кристаллической решетки алюмомагниевого шпинели. Выявлена закономерность влияния вышеописанных факторов на спекаемость керамики.

Во второй части исследуется получение керамики из шпинели с добавкой оксида бора. Рассмотрено влияние концентрации данной добавки на керамические свойства получаемых изделий. Показано, что механизм действия B_2O_3 можно отнести к испаряющемуся в процессе высокотемпературной обработки. Описаны режимы термической обработки заготовок керамики в вакууме без приложения внешнего давления.

В третьей части изучается влияние добавки оксида галлия на спекание керамики на основе алюмомагниевого шпинели. Показано влияние метода введения добавки на формирование твердых растворов в системе $MgAl_2O_4-Ga_2O_3$ и выявлен предпочтительный способ введения оксида галлия для получения плотной керамики.

В четвертой части представлены результаты получения керамики из шпинели с добавкой фторида лития. Выявлено действие спекающей добавки комбинированного типа LiF , которая изменяет механизм спекания с твердофазного на жидкофазный на начальных стадиях, что, в свою очередь, приводит к интенсификации процессов массопереноса и припекания частиц, обеспечивающих получение плотной керамики.

В четвертой главе диссертации представлены основные выводы по проведенному исследованию.

Диссертация М.О. Сениной представляется завершенной научно-квалификационной работой. Поставленная цель исследования действия различных добавок на спекание керамики из алюмомагниевого шпинели достигнута.

Содержание и объем автореферата соответствует основным положениям диссертационной работы и отвечает установленным требованиям.

Подтверждение опубликованных основных результатов диссертации в научной печати.

По материалам работы опубликованы 3 работы в научных изданиях, рецензируемых ВАК при Министерстве науки и высшего образования РФ, 5 работ в научных изданиях, рецензируемых Web of Science и Scopus, а также в тезисах 9 докладов на международных и всероссийских конференциях.

Замечания по работе.

В обзоре литературы хорошо представлены методы синтеза порошков для получения плотной и высокоплотной керамики из шпинели. Однако недостаточно уделено внимание рассмотрению механизмов спекания плотной и, в частности, прозрачной керамики.

Результаты исследования влияния добавок различных механизмов действия описаны в тексте диссертации, но для составления полной картины было бы лучше представить сводные данные по керамическим свойствам полученных материалов в графическом или табличном виде.

Приведенные замечания в основном носят редакционный характер и в целом не затрагивают существа основных результатов работы. Положения, выносимые на защиту, подтверждены экспериментальными данными.

Использование результатов.

Результаты работы могут быть рекомендованы к применению в учебных и научных учреждениях: РХТУ им. Д.И. Менделеева, ИОНХ РАН, ФГУП «ВИАМ», ОАО «КОМПОЗИТ», СПбГТИ(ТУ), МГУ им. М.В. Ломоносова, НИТУ МИСиС, ИМЕТ РАН им. А.А. Байкова, ГНЦ ФГУП «Центр Келдыша», АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина», Воронежский ГУ, Университет ИТМО, ФГАОУ ВО СПбПУ, АО «НИИ стали»

Заключение.

Таким образом, ведущая организация Федеральное государственное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский технологический институт (технический университет)» считает, что диссертационная работа Сениной М.О. является законченной научно-квалификационной работой, в которой решена задача выявления действия различных уплотняющих добавок на спекание керамики из алюмомагниевого шпинели.

Диссертация полностью соответствует требованиям, установленным п.9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», а ее автор Сенина Марина Олеговна заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Диссертация, автореферат и отзыв на диссертацию Сениной Марины Олеговны рассмотрены и одобрены на заседании кафедры химической технологии тугоплавких неметаллических и силикатных материалов федерального государственного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский технологический институт (технический университет)», протокол № 21 от от 24.06.2020 года

Отзыв подготовил профессор, заведующий кафедрой, д.т.н. (специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов)



Пантелеев Игорь Борисович

(Тел.: +7 (812) 494-93-75 E-mail: panteleev@technolog.edu.ru)