

ОТЗЫВ

официального оппонента д.х.н. Шиловой О.А. на диссертационную
работу **Камышной Ксении Сергеевны**

**« Пористый проницаемый керамический материал на основе ZrO_2
и Al_2O_3 »**, представленную на соискание ученой степени кандидата
технических наук по специальности 05.17.11 - Технология силикатных и
тугоплавких неметаллических материалов

Диссертация Ксении Сергеевны Камышной посвящена изучению
технически ценных керамических материалов на основе оксидов циркония и
алюминия. Повышенное внимание ученых к материалам этой группы
объясняется уникальными свойствами, позволяющими применять их в
различных областях техники и медицины, и расширением возможности
получения материалов различной структуры в связи с появлением на рынке,
как микро, так и нанопорошков. При этом разработка новых материалов
требует досконального исследования структуры и свойств, а получение
пористых и прочных керамических материалов с определенной
регулируемой структурой пористого пространства является одной из самых
важных и сложных проблем материаловедения. Поэтому тема работы К.С.
Камышной, связанная с направленным получением пористой проницаемой и
одновременно прочной керамики, безусловно, является **актуальной**.

Работа объемом 165 страниц машинописного текста, содержит все
необходимые разделы, включая 5 глав, заключение, 105 рисунков и 36
таблиц. В списке литературы (117 наименований) цитируются и собственные
работы соискателя (106, 111, 112, 114 - 117).

Методическую и экспериментальную часть предваряет достаточно
подробный литературный обзор. В качестве положительного момента можно
отметить, что диссертант рассматривает и зарубежные, и отечественные

публикации. На основании проведенного обзора научной литературы вполне логично поставлена цель работы.

В работе решены задачи получения проницаемой керамики с различной морфологией пор при введении кристаллического органического порообразователя или порообразователя в виде импрегнированного текстильного волокна. Главной отличительной особенностью диссертации является разработка метода получения проницаемой керамики с однонаправленными порами. Для этого автором выбрано эффективное решение: кристаллизация органического порообразователя непосредственно в суспензии оксида циркония или его смеси с оксидом алюминия.

Научная новизна полученных данных в работе К.С. Камышной заключается в следующем:

Диссертантом установлено, что создание структуры керамического материала с параллельным расположением пор возможно путем формирования упорядоченно расположенных длиннопризматических кристаллов выгорающего органического порообразователя (карбамида) при охлаждении оксидно-органической суспензии от 65 до 0°C. При этом установлен оптимальный градиент температуры в объеме суспензии ($9,5 \pm 1,5 \cdot 10^2$ град/м).

Диссертант конкретизирует механизм влияния наноразмерного оксидного компонента на прочность пористой проницаемой керамики: Ксенией Сергеевной выявлена возможность упрочнения керамического каркаса керамики за счет адсорбции наноразмерного оксидного компонента на поверхности кристаллов порообразователя или в случае применения импрегнированного порообразователя – за счет формирования в объеме поры упрочненной проницаемой структуры.

Кроме того диссертантом установлен интересный научный факт: при параллельно-трубчатом строении пористая керамика обладает анизотропией

свойств (прочность и проницаемость) вдоль и поперек параллельно расположенных пор.

Практическая ценность результатов этой работы непосредственно связана с её научной новизной: прежде всего, достигнута возможность регулирования структуры, пористости и прочности керамического материала на основе системы $ZrO_2 - Al_2O_3$ путем оптимального подбора оксидных компонентов, порообразователя и применения разработанных форм для получения заготовок. Кроме того, на основе результатов, полученных в рамках диссертационной работы, могут быть составлены технологические схемы получения композиционных материалов системы $ZrO_2 - Al_2O_3$ с направленной и хаотичной проницаемой пористостью.

Достоверность полученных результатов. Достоверность научных результатов, представленных К.С. Камышной в диссертации, не вызывает сомнения. В работе использованы современные методы исследования дисперсных и керамических материалов. Следует отметить тщательность проведенных экспериментов, проведение параллельных опытов, учет погрешностей экспериментальных данных.

Общая оценка диссертационной работы.

Диссертация К.С. Камышиной производит хорошее впечатление. Она выполнена на хорошем научном уровне, написана хорошим научным языком. Хорошо оформлена.

Оценивая работу в целом, следует отметить, что, как уже указывалось выше, диссертантом представлен хороший аналитический обзор методов получения пористой керамики (**глава 1**), подробно изложены методология и методы исследования, применяемые в работе (**глава 2**). Особое внимание Камышная К.С. уделила исследованию влияния различных типов порообразователей на морфологию получаемых пор, а также влиянию добавок нанопорошков на прочность и пористость спеченной керамики на

основе оксидов алюминия и циркония (**глава 3**). Результатом исследований свойств керамики с применением волокнистых наполнителей явился вывод о том, что пористость и прочность керамики зависит от впитывающей способности и термических свойств выгорающего волокна. При этом спекающее действие введенного с волокном оксидного нанопорошка повышает прочность керамического каркаса в два раза. Исследование процесса порообразования с применением органического порообразователя, кристаллизующегося в оксидной суспензии из насыщенных растворов камфоры и карбамида, показало, что наиболее приемлемым является применение карбамида. Поскольку образующиеся кристаллы камфоры имеют радиально-лучистое строение, значительно уступающее по длине отдельного фрагмента кристаллам карбамида, это приводит к формированию закрытой пористости. В то время, как кристаллы карбамида при подобранных диссертантом условиях охлаждения образуют тонкие удлиненные кристаллы в форме игл. В процессе спекания происходит выгорание кристаллов карбамида и формирование удлиненных открытых тонкопризматических пор. Автором установлено также, что наибольшую прочность при общей пористости выше 45% имеет керамика с добавлением в качестве порообразователя карбамида, при этом данные образцы имеют запас прочности еще до спекания, за счет того, что кристаллы карбамида образуют каркас, армирующий заготовку.

Установлению оптимальных температурно-временных параметров получения пористой керамики с проницаемыми порами с использованием в качестве добавки кристаллизующегося в оксидной суспензии карбамида посвящена **четвертая глава диссертации**. Установлено, что на общую пористость, распределение пор по размерам, прочность и наличие градиентной структуры керамики влияет ряд факторов: размер частиц исходного порошка, метод охлаждения суспензии, метод вакуумирования суспензии и температурный градиент в объеме суспензии. Диссертантом

было предложено и опробовано три вида форм, изготовленных из материалов разной теплопроводности, и экспериментально установлены необходимая скорость и оптимальный температурный интервал охлаждения для обеспечения направленной (снизу вверх) кристаллизации карбамида.

Не менее удачной оказалась представленная в диссертации (**глава 4**), посвященная разработке фильтрующей керамики с хаотичным расположением пор. В данном исследовании Камышной К.С. применён также органический порообразователь - карбамид, но в отличие от варианта с направленной пористостью в этом случае порообразователь предварительно отдельно перекристаллизован с получением длинных иглообразных кристаллов. Введение таких кристаллов в безводную шихту на парафиновой связке позволило применить для формования керамических фильтров прессование, что упрощает процесс формования и позволяет повысить их прочность.

Результатом исследований в этом разделе, кроме прочего, явился вывод о зависимости структуры и прочности керамики от содержания нанодисперсных оксидов циркония и алюминия в шихте. При этом диссертантом установлено оптимальное содержание нанокompонента (не более 1.5 мас.%), вводимого в шихту, позволяющее сохранить высокую прочность керамического каркаса в широком диапазоне содержания порообразователя.

В **главе 5** диссертации приведены разработанные технологические схемы получения пористых проницаемых керамических материалов трех видов.

На основании вышесказанного можно заключить, что диссертация содержит новые неординарные решения и результаты, представляющие научный и практический интерес.

Дальнейшее развитие научной идеи диссертационной работы К.С. Камышной может оказаться полезным для разработки теории и практики создания пористых керамических материалов на основе $ZrO_2 - Al_2O_3$ различного назначения.

Научные положения и выводы диссертационной работы соответствуют её содержанию. Публикации автора в научных журналах полностью соответствуют содержанию диссертации и отражают научные и практические результаты работы. Автором опубликовано 22 работы, в том числе 3 статьи в рецензируемых журналах из списка ВАК, две из которых индексированы в базах Scopus и WoS.

Автореферат диссертации соответствует её содержанию и отражает её суть.

Существенных замечаний, затрагивающих основные положения, вынесенные на защиту, заключения и выводы, не возникло. Возникло **несколько вопросов и пожеланий:**

1. Вполне закономерно, что в работе основное внимание уделено показателям пористости и прочности. Однако, на мой взгляд, недостаточно внимания уделено анализу фазового состава получаемой керамики и влиянию его на ее свойства.
2. Производился ли экономический расчет предложенных технологических процессов получения пористой проницаемой керамики для сравнения методов и подходов и выбора оптимальной методики?
3. Вызывает удивление, почему по интересным техническим решениям не получено патентов.
4. Материал, представленный в главе 5, по объему и содержанию лучше было поместить в окончании глав 3 и 4.

Заключение: Диссертационная работа Камышной Ксении Сергеевны «Пористый проницаемый керамический материал на основе ZrO_2 и Al_2O_3 »,

является законченной научной квалификационной работой, выполненной на актуальную тему, в которой на основании выполненных автором исследований представлены новые методы и подходы для реализации направленных технологических процессов по получению высокопористой проницаемой и прочной технически ценной керамики на основе оксидов циркония и алюминия. Диссертация соответствует п. 8-12 Порядка присуждения ученых степеней в Национальном исследовательском Томском политехническом университете, утвержденного приказом ректора ТПУ 93/од от 06.12.2018 (dis.tpu.ru), а ее автор заслуживает присвоения учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.11 «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов».

Официальный оппонент:

Д.х.н., профессор, главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН)

Адрес: ИХС РАН, наб. Макарова, 2, 199034, Санкт-Петербург, Россия

Тел. : +7 812 325 21 13 (сл.).

e-mail: olgashilova@bk.ru



Шилова Ольга Алексеевна

Подпись Шиловой О.А. заверяю


27.12.197.

Директор ИХС РАН, д.т.н. И.Ю. Кручинина