

«УТВЕРЖДАЮ»



Проректор по науке и инновациям

РХТУ им. Д.И. Менделеева,

доктор физико-математических наук

Е.В. Хайдуков

24 » 01 2025 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени

Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева)

на диссертационную работу **Максима Витальевича Корнюшина** на тему:

«Структура и свойства оксидной керамики, изготовленной методом холодного спекания», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17. Материаловедение

Актуальность темы диссертации

Диссертационная работа М.В. Корнюшина посвящена установлению зависимости структуры, состава и свойств керамики из ZnO , BaTiO_3 и высокоэнтропийных сложных оксидов от условий и режимов проведения процесса «холодного спекания». «Холодное спекание» – это новое направление в технологии и материаловедении керамических материалов. Данное направление активно развивается в последние 15-20 лет, об этом говорит увеличение с каждым годом числа публикаций по «холодному спеканию» во всем мире.

Консолидация образцов керамики методом «холодного спекания» заключается в воздействии на увлажненный порошок одноосного механического давления до 500 МПа (а иногда выше) и температуры, не превышающей 400 °С, как правило, с добавками кислот или щелочей. Выдержка при данных условиях может составлять от нескольких минут до нескольких часов. Как показывают публикации по теме «холодного спекания» и результаты данной работы, снижение температуры консолидации более, чем на 1000 °С, по сравнению с традиционными технологиями позволяет в значительной степени избежать такого часто встречающегося явления, как аномальный рост зерен, что особенно актуально для BaTiO_3 , и существенно влияет на функциональные свойства керамики. Метод консолидации керамических порошков «холодным спеканием» может оказаться в настоящее время весьма

перспективным способом изготовления керамики для электроники.

На современном этапе развития науки и техники метод «холодного спекания» по-прежнему остается малоизученным. До сих пор до конца не сформированы представления о механизмах данного процесса, что затрудняет эффективный подбор режимов и условий «холодного спекания».

Поэтому диссертационная работа М.В. Корнюшина, посвященная разработке эффективного подхода к подбору условий «холодного спекания» керамических материалов радиоэлектронного назначения, является актуальной, и имеет как теоретическое, так и практическое значение. Следует отметить, что в работе проведены исследования по поиску способов снижения прикладываемого давления, что может способствовать в будущем внедрению данного метода в производство.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа, предоставленная на отзыв, состоит из введения, четырех глав, заключения и списка цитированной литературы из 187 наименований. Диссертация содержит 190 страниц, включая 95 рисунков и 19 таблиц, имеет 3 приложения.

Во введении автором работы обоснована актуальность выбранной темы диссертационной работы, сформулированы цели и задачи, показана научная новизна и значимость работы.

В Главе 1 представлен обзор научно-технической литературы. Рассмотрен ряд методов понижения температуры спекания керамики, их достоинства и недостатки. Дана характеристика текущего состояния исследований в области приемов и методов «холодного спекания».

Глава 2 посвящена описанию исходных материалов, оборудования, методов исследования и планов экспериментов. Исследования проводили на оксиде цинка, в качестве варьируемых технологических параметров были приняты температура, механическое давление, продолжительность выдержки, химическая природа и способ введения активирующей добавки, степень герметизации пресс-формы (выраженная как отсутствие или наличие уплотнения зазора) Критериями оценки приняты относительная плотность как отношение кажущейся плотности к истинной и средний размер зерен.

В Главе 3 представлены результаты исследования влияния технологических факторов на свойства полученных материалов из ZnO , рассмотрены возможные механизмы структурообразования.

В Главе 4 приведены результаты исследований по «холодному спеканию» сложных оксидных соединений – BaTiO_3 , высокоэнтропийных оксидов $(\text{MnFeCoNiCu})_3\text{O}_4$ и $(\text{MnFeCoNiZn})_3\text{O}_4$.

В Заключении автор делает выводы, полученные при выполнении

диссертационной работы. Диссертация выполнена на достойном экспериментальном и теоретическом уровне. Результаты, полученные при выполнении диссертации, опубликованы в ведущих рецензируемых научных журналах, входящих в международные цитатно-аналитические базы Web of Science, Scopus, а также в Перечень ВАК (5 статей), а также представлены на шести национальных и международных научных конференциях.

Диссертационная работа М.В. Корнюшина по структуре и содержанию соответствует требованиям, предъявляемым к кандидатским диссертациям, а также паспорту специальности 2.6.17. Материаловедение по направлениям исследования: 2. «Установление закономерностей физико-химических и физико-механических процессов, происходящих в гетерогенных и композиционных структурах» и 4. «Разработка физико-химических и физико-механических процессов формирования новых металлических, неметаллических и композиционных материалов, обладающих уникальными функциональными, физико-механическими, биомедицинскими, эксплуатационными и технологическими свойствами, оптимальной себестоимостью и экологической чистотой».

Автореферат достаточно полно отражает содержание диссертации.

Степень обоснованности научных положений, выводов и результатов диссертационной работы

На защиту автор выносит 3 научных положения, которые обоснованы в гл. 2 – 4.

Первое положение, выносимое на защиту, демонстрирует влияние технологических параметров процесса «холодного спекания»: температуры и механического давления, природы и количества активирующей добавки на состав и структуру оксидной керамики, что показано на трех видах материалов: ZnO , BaTiO_3 и высокоэнтропийных оксидах $(\text{MnFeCoNiCu})_3\text{O}_4$ и $(\text{MnFeCoNiZn})_3\text{O}_4$.

Второе положение, выносимое на защиту, относится к определению режимов и условий «холодного спекания», обеспечивающих получение прогнозируемых составов, структуры и свойств оксидной керамики, на основании данных об обработке порошков простых и сложных оксидов в среде паров воды или сверхкритического водного флюида.

Третье положение, выносимое на защиту, имеет значительный практический интерес. На примере соединений $(\text{MnFeCoNiCu})_3\text{O}_4$ и $(\text{MnFeCoNiZn})_3\text{O}_4$ доказано, что метод «холодного спекания» дает возможность получить плотный материал из высокоэнтропийных оксидов при сохранении их фазовой однородности и стабильности структуры.

Все научные положения обоснованы автором в достаточной степени, формулировки и достоверность не вызывают сомнений.

Обоснованность научных положений, выводов и результатов, сформулированных в работе, подтверждается их соответствием поставленным в

работе целью и задачами, обширными экспериментальными исследованиями, корректной обработкой экспериментальных данных.

Достоверность и новизна научных положений, выводов и результатов диссертационной работы

Достоверность научных положений, выводов и результатов, содержащихся в диссертации М.В. Корнюшина, подтверждается тем, что все эксперименты и измерения свойств образцов проводили на современном оборудовании с использованием лицензионного программного обеспечения в соответствии с требованиями научно-технической и нормативной документации, действующей на территории Российской Федерации (ГОСТ и ISO). Сформулированные в диссертации научные положения, выводы и рекомендации подтверждены теоретическими обоснованиями и экспериментальными данными.

Научная новизна проведенных исследований состоит в следующем:

1. Установлено сходство механизмов процессов, происходящих при гидротермальной обработке порошков оксидов в автоклаве в присутствии активирующей добавки, и процессов формирования структуры керамики в ходе «холодного спекания» из этих порошков с теми же добавками. В этих условиях происходит частичное растворение вещества частиц на участках их поверхности с повышенным химическим потенциалом, его массоперенос и осаждение на участках с пониженным химическим потенциалом. Активирующие добавки изменяют рН среды, что способствует массопереносу вещества.

2. Впервые установлена зависимость изменения среднего размера зерен и относительной плотности керамики из ZnO от действия трех факторов: природы активирующей добавки, способа введения добавки и уплотнения зазора пресс-формы при неизменных режимах «холодного спекания» (температура, давление, продолжительность изотермической выдержки).

3. Впервые выявлено влияние уплотнения степени герметизации пресс-формы на микроструктуру и относительную диэлектрическую проницаемость керамики из BaTiO₃, изготовленной «холодным спеканием».

4. Установлено влияние природы активирующей добавки и режимов «холодного спекания» на относительную плотность, фазовый состав и магнитные свойства высокоэнтропийной керамики из (MnFeCoNiCu)₃O₄ и (MnFeCoNiZn)₃O₄.

Теоретическая и практическая значимость

Значимым научным достижением, полученным соискателем в результате исследования является установленное сходство механизмов массопереноса, лежащих в основе изменения морфологии порошка в условиях автоклавной обработки и формирования структуры керамики при «холодном спекании». Выработан и экспериментально подтвержден на примере ZnO и BaTiO₃ подход,

закрывающийся в выборе температуры, природы и содержания активирующих добавок для «холодного спекания» по данным об увеличении среднего размера частиц исходных порошков при автоклавной обработке в парах воды или среде сверхкритического водного флюида. Эти результаты могут быть использованы при разработке промышленных технологий на основе «холодного спекания».

Практическая значимость полученных соискателем результатов заключается в выработке научно обоснованного подхода к подбору технологических параметров процесса «холодного спекания» (температуры, давления, степени герметизации, вида и способа введения активирующей добавки) в зависимости от вида используемого оксида. Установлено, что степень герметизации пресс-формы является значимым фактором, поскольку дает возможность замедлять удаление водосодержащей активирующей добавки и достигать значения относительной плотности керамики из ZnO и $BaTiO_3$ не менее 90 % при пониженном на треть механическом давлении. Доказана применимость метода «холодного спекания» для компактирования термически нестабильных порошков высокоэнтропийных оксидов при изготовлении керамики с высокими магнитными свойствами.

Автором подготовлен и приведен в работе в виде приложения проект лабораторного технологического регламента на процесс изготовления конденсаторной керамики из $BaTiO_3$, который успешно прошел производственные испытания в АО «НПП «Исток» им. Шокина» и был признан пригодным для изготовления конденсаторной керамики.

Научные результаты и выводы диссертационной работы могут быть рекомендованы к ознакомлению и внедрению в образовательных и научных организациях, а также на предприятиях, где ведутся исследования и разработки по созданию новых и совершенствованию известных технологий получения керамических материалов (РХТУ им. Д.И. Менделеева, РТУ – МИРЭА, ИОНХ им. Н.С. Курнакова РАН, АО «ОНПП «Технология» им. А.Г. Ромашина» и др.).

Замечания по диссертации

К представленной диссертационной работе имеются следующие замечания:

1. Имеются шероховатости в формулировке задач исследования и научной новизны.

В качестве примера разберем задачи исследования 2 и 3:

«2. Исследовать влияние способа уплотнения зазора пресс-формы, природы и содержания активирующих добавок на состав и структуру керамики из ZnO , изготовленной холодным спеканием;

3. Изучить влияние уплотнения зазора пресс-формы и температуры холодного спекания на состав, структуру и диэлектрические свойства керамики из $BaTiO_3$;»

Можно предположить, что автор имел в виду влияние технологических факторов (температуры, давления прессования и давления паров компонентов в объеме уплотняемого материала, обеспечиваемых уплотнением зазора прессформы и температурой нагрева) на состав и структуру керамики из ZnO , изготовленной «холодным спеканием».

2. Нам представляется, что в формулировании научной новизны работы (раздел 1): «1. Установлено сходство механизмов процессов, происходящих при гидротермальной обработке порошков оксидов в автоклаве в присутствии активирующей добавки, и процессов формирования структуры керамики из тех же порошков с добавками путем холодного спекания» следовало бы добавить сведения о материалах, с которыми работал автор (ZnO и BaTiO_3).

3. В разделе 3 научной новизны работы приводится тезис: «Впервые выявлено влияние уплотнения зазора пресс-формы на микроструктуру и относительную диэлектрическую проницаемость керамики из BaTiO_3 , изготовленной холодным спеканием». Зазор прессформы, конечно, может влиять на конечный результат, однако нам представляется, что на структуру и диэлектрическую проницаемость влияет температура, давление прессования и давление паров, обеспечивающие фазовые превращения в системе, которые ведут к изменению структуры и диэлектрической проницаемости.

4. В подразделе **Методология и методы исследования** указано, что «Методологической основой исследования послужили работы ведущих российских и зарубежных авторов, ГОСТ РФ». Нам представляется, что правильнее было бы указать либо систему государственных стандартов, либо номера ГОСТов.

5. Имеются грамматические оплошности: «В результате формируется плотная структура с протяженными межзеренными границами, т.е. спекание».

Заключение

В целом, диссертация выполнена на современном уровне, соответствует установленным требованиям. Автореферат диссертации полностью отражает ее содержание.

Диссертационная работа по актуальности темы, постановке и решению задач исследования, научному результату и практической значимости представляет собой завершённую научно-исследовательскую работу, в которой на основании проведенных автором теоретических и экспериментальных исследований изложены новые технические и технологические решения по разработке режимов и подбору условий «холодного спекания», таких как температура, природа и содержание активирующей добавки, что имеет существенное значения для развития технологий и материальной базы электронной техники.

Диссертационная работа «Структура и свойства оксидной керамики,

изготовленной методом холодного спекания» по актуальности, обоснованности, достоверности и полноте опубликования полученных результатов, научной и практической значимости полностью соответствует всем требованиям пп. 9-14 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 года № 842 (в действующей редакции), а ее автор Максим Витальевич Корнюшин заслуживает присуждения ему искомой ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17. Материаловедение.

Отзыв составлен профессором кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева, доктором технических наук Андреем Львовичем Юрковым и доцентом той же кафедры, кандидатом технических наук, доцентом Марией Александровной Вартанян. Диссертация Максима Витальевича Корнюшина рассмотрена, отзыв заслушан и утвержден на заседании кафедры химической технологии керамики и огнеупоров федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», протокол от «17» января 2025 года № 9. На заседании присутствовало 12 человек, в обсуждении приняло участие 4 человека. Результаты голосования: «за» – 12, «против» – нет, воздержавшихся – нет.

Профессор кафедры химической технологии керамики и огнеупоров
РХТУ им. Д.И. Менделеева, доктор технических наук

Андрей Львович Юрков

Доцент кафедры химической технологии керамики и огнеупоров
РХТУ им. Д.И. Менделеева, кандидат технических наук, доцент

Мария Александровна Вартанян

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет имени
Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева)

Адрес организации: 125047, г. Москва, Миусская площадь, д. 9

Телефон: +7 (499) 978-86-60; электронная почта: pochta@muctr.ru



Ученый секретарь
РХТУ им. Д.И. Менделеева

/ Н.А. Макаров /

« » 20 г.