

УТВЕРЖДАЮ

Проректор по научной работе

ФГБОУ ВО «Самарский

Государственный технический

университет», доктор

технических наук, доцент



Еремин Антон Владимирович

«21» мая 2026 г.

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

на диссертацию Кириллова Андрея Олеговича

«ПОРИСТЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ

$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-SiO}_2\text{-MgO}$ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ФИЛЬТРАЦИИ И КАТАЛИЗЕ»,

представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17. Материаловедение

Актуальность темы

Интенсивное развитие нефтехимической, энергетической и химической отраслей промышленности обуславливает возрастающую потребность в пористых керамических материалах, работающих в условиях высоких температур и агрессивных сред. В этой связи актуально применение пористых керамических материалов на основе оксида алюминия. Существующие методы получения такой керамики (пенообразование, реплика шаблона, выгорающие добавки) отличаются многостадийностью и ограниченными возможностями управления параметрами порового пространства. Альтернативой служит метод подбора гранулометрического состава порошков, требующий, однако, высоких температур спекания и, как следствие, введения спекающих добавок. Применение системы MgO-SiO_2 , образующей эвтектику при 1350 °С, позволяет снизить температуру процесса, а введение SiC, частично окисляющегося *in situ* до активного SiO_2 в процессе нагрева, дополнительно интенсифицирует процессы спекания при более низких температурах. Систематические исследования пористой керамики в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-SiO}_2\text{-MgO}$ с целенаправленным регулированием структуры и свойств до настоящего времени не проводились, что определяет актуальность диссертационной работы. Дополнительную значимость работе придаёт перспектива применения полученных материалов в качестве каталитических конвертеров дегидрирования $\text{C}_8\text{-C}_9$ углеводородов, превосходящих существующие промышленные аналоги по устойчивости к зауглероживанию и продолжительности межрегенерационного цикла.

В связи с изложенным не вызывает сомнения актуальность рассматриваемой диссертационной работы, посвящённой разработке и исследованию пористых керамических материалов на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-SiO}_2\text{-MgO}$ для получения фильтрационных элементов и каталитических конвертеров, изучению свойств получаемых материалов и их апробации в процессах каталитического дегидрирования.

Структура и основное содержание работы

Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, общих результатов и выводов, списка использованных источников из 157 наименований и 1 приложения. Работа изложена на 129 страницах, содержит 5 таблиц и 48 рисунков.

Во введении описана актуальность темы диссертации, поставлены цель и задачи исследования, отражены научная новизна, практическая значимость работы и основные положения, выносимые на защиту.

Первая глава представляет собой анализ научно-технической литературы, в котором рассмотрены виды пористых керамических материалов, их классификация и области применения. Проведён анализ основных методов получения пористой керамики, показаны их преимущества и недостатки. Установлено, что большинство существующих методов не обеспечивает возможности тонкого регулирования параметров порового пространства получаемого материала. В связи с этим обоснован выбор метода подбора гранулометрического состава порошков, отличающегося технологической простотой, низкой себестоимостью и возможностью целенаправленного управления структурой материала путём варьирования характеристик исходных компонентов и параметров синтеза. Отдельное внимание уделено получению пористых керамических материалов на основе Al_2O_3 . Показано, что в работах [95–97, 99] были достигнуты сопоставимые результаты, однако при температурах спекания на 100 °С и более выше, а физико-механические характеристики полученных материалов находились на том же уровне или уступали результатам настоящей работы. Показано, что, несмотря на значительное число работ, посвящённых получению пористой керамики в системе $Al_2O_3-SiO_2-MgO$, систематические исследования в системе $Al_2O_3-SiC-SiO_2-MgO$ при эффективном управлении параметрами порового пространства практически отсутствуют, что определяет актуальность комплексного исследования структуры и свойств пористой керамики данной системы. В конце главы отмечается, что, несмотря на значительный задел в исследованиях по данной теме, работу необходимо продолжить, и обоснованно формулируются направления продолжения исследований, составляющих цель и задачи рассматриваемой диссертационной работы.

Во второй главе описаны характеристики исходных материалов, технологического оборудования, а также приведены методики исследования. Для проведения исследований использовались порошки промышленных марок $\alpha-Al_2O_3$ (F-360, F-240, F-150, F-60) с различным средним размером частиц ($D_{50} = 25, 50, 100, 250$ мкм) и спекающих добавок SiC, MgO, SiO_2 . Добавки смешивали с $\alpha-Al_2O_3$, затем в полученную смесь вводили временные технологические связующие для облегчения прессования. Из полученных порошкообразных масс прессовали заготовки при давлении от 20 до 40 МПа, которые затем спекались в лабораторной камерной электропечи при максимальных температурах от 1100 до 1300 °С в течение 1 часа. Для исследования свойств и структуры полученных материалов применялись сканирующая электронная микроскопия с энергодисперсионным анализом, рентгенофазовый анализ, ртутная порометрия, метод точки пузырька, гидростатическое взвешивание и механические испытания. Модификацию конвертеров каталитическими добавками и исследование каталитических свойств осуществляли в ИНХС РАН.

Третья глава посвящена исследованию влияния соотношения наполнителя и связки, параметров формования и режимов спекания на характеристики пористых

керамических материалов. Установлено, что оптимальное сочетание размера пор, пористости, проницаемости и прочности достигается при массовом соотношении наполнителя и связки 70:30. На основе этих результатов проводились эксперименты по определению оптимальной температуры спекания и давления прессования. По итогам исследований, выявлены оптимальные технологические параметры формования и спекания – $P = 40$ МПа и $T = 1300$ °С, при которых полученный пористый керамический материал обладает размером пор $\sim 1,29$ мкм, пористостью 39,7 %, проницаемостью $2,95$ мкм², прочностью на изгиб 23,3 МПа.

В четвертой главе исследовано влияние гранулометрического состава наполнителя (25–250 мкм) на характеристики порового пространства. По результатам исследования влияния гранулометрического состава наполнителя на свойства полученных материалов установлено, что с увеличением среднего размера частиц наполнителя возрастают размер пор и проницаемость (газовая и жидкостная), однако существенно снижается удельная поверхность материала, что способствует формированию большего количества связующей фазы (индиалита) и утолщению контактных площадок между частицами наполнителя, обеспечивая повышение прочности на изгиб с 15 до 25 МПа. Выявлено, что в синтезированных керамических материалах на основе наполнителей с размером частиц от 50 до 100 мкм наблюдается оптимальное сочетание параметров порового пространства (открытая пористость ~ 42 %, размер пор от 0,5 до 1,26 мкм, удельная поверхность от 1,67 до 0,93 м²/г) и физико-механических характеристик (прочность ~ 22 МПа, проницаемость от 1,78 до 3,8 мкм²) для применения в качестве каталитических конвертеров в процессах дегидрирования углеводородов и для иных диффузионно-каталитических процессов парогазовых смесей.

Пятая глава посвящена практическому применению полученных результатов: разработке технологических схем получения длинномерных пористых керамических изделий и каталитических конвертеров на их основе.

Разработана технологическая схема получения длинномерных изделий трубчатой формы с открытой пористостью 41 %, размером пор 1,5 мкм, газопроницаемостью 3 мкм² и прочностью на изгиб 21,5 МПа. Разработаны две технологические схемы получения каталитических конвертеров: методом смешения (введение WO₃, Re₂O₇ в шихту) и методом золь-гель.

Завершают диссертационную работу общие результаты и выводы по работе, позволяющие объективно оценить значимость проведённых исследований.

Достоверность и обоснованность результатов диссертационной работы

Представленная диссертационная работа выполнена на высоком научно-техническом уровне, обоснованность и достоверность полученных результатов и выводов подтверждается большим объёмом полученных экспериментальных данных, применением современного аналитического оборудования для исследования параметров процесса синтеза, микроструктурного анализа, а также сопоставлением результатов с существующими литературными данными. Предложенные экспериментальные методики и проведённые исследования в полной мере подтверждают обоснованность выводов по данной работе.

Основные результаты диссертационной работы в достаточной степени апробированы, неоднократно докладывались и обсуждались на международных и

российских конференциях. По результатам диссертационной работы опубликовано 9 печатных работ, из них 6 статей в рецензируемых научных изданиях, входящих в перечень ВАК и базы данных Web of Science и Scopus, получен 1 патент РФ на изобретение.

Научная новизна полученных результатов, выводов, сформулированных в диссертации

Научная новизна результатов заключается в проведенном впервые детальном исследовании влияния гранулометрического состава наполнителя, его соотношения со связующими компонентами, а также технологических параметров формования и режимов спекания на параметры порового пространства и физико-механические характеристики пористых керамических материалов на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-SiO}_2\text{-MgO}$. Установлены закономерности фазо- и структурообразования материалов данной системы в зависимости от соотношения исходных компонентов и определены оптимальные технологические параметры ($P = 40$ МПа, $T = 1300$ °С), обеспечивающие сочетание пористости ~40 %, газопроницаемости ~3 мкм² и размеров пор ~1,3 мкм. Впервые установлены зависимости свойств полученных материалов на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-SiO}_2\text{-MgO}$ от среднего размера частиц наполнителя (25–250 мкм), показавшие, что наполнители с размером частиц 50 и 100 мкм обеспечивают оптимальное сочетание параметров порового пространства и физико-механических характеристик для применения в фильтрации и катализе.

На основе проведенного исследования впервые разработаны научные основы технологии получения длинномерных изделий трубчатой конфигурации и каталитических конвертеров на их основе в системе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-SiO}_2\text{-MgO}$. Установлено, что устойчивость к зауглероживанию конвертеров, полученных методом смешения, в 10 раз превышает устойчивость конвертеров, полученных методом золь-гель. Разработанные каталитические конвертеры обладают рядом преимуществ по сравнению с промышленными аналогами, включая более низкую склонность к зауглероживанию и повышенную механическую устойчивость.

Практическая значимость работы заключается в следующем:

Разработаны составы, технологические режимы получения пористой керамики на основе $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC-SiO}_2\text{-MgO}$ с открытой пористостью до 43,5 %, газопроницаемостью от 0,36 до 10,73 мкм² и прочностью на изгиб до 25 МПа. Достигнутые в рамках работы результаты позволяют получать широкий ассортимент функциональных керамических материалов и изделий на их основе с различными эксплуатационными свойствами, в том числе для использования в качестве фильтров различного назначения и каталитических конвертеров.

На основе полученных результатов разработаны технологические схемы получения длинномерных изделий трубчатой формы, пригодных для использования в качестве фильтров и каталитических конвертеров дегидрирования $\text{C}_8\text{-C}_9$ углеводородов (получен патент РФ № 2817351). Использование промышленно доступного сырья и одностадийность технологической схемы создают условия для масштабирования производства.

Рекомендации по использованию результатов и выводов диссертационной работы

Результаты и выводы диссертации могут быть использованы на предприятиях, специализирующихся на производстве керамических материалов, в качестве нового

ресурсосберегающего метода производства пористых керамических фильтрационных элементов и каталитических конвертеров на основе Al_2O_3 , а также в научных организациях материаловедческого профиля, на предприятиях нефтехимической и химической промышленности.

Степень обоснованности и достоверности каждого научного положения

Научные положения и выводы, сформулированные в диссертации, достаточно обоснованы и экспериментально проверены. Достоверность и обоснованность результатов диссертационной работы подтверждаются большим объёмом экспериментальных данных, их корректной обработкой и анализом в сравнении с известными результатами других авторов, применением современного технологического и аналитического оборудования. Диссертация и автореферат содержат необходимые разделы и соответствуют друг другу.

Соответствие работы требованиям, предъявляемым к диссертациям

Выполнены все требования, предъявляемые к диссертациям. Проведён подробный анализ литературных данных, относящихся к тематике диссертации, корректно установлены цель и соответствующие ей задачи исследования. Проведены разработка и исследование пористых керамических материалов на основе $Al_2O_3-SiC-SiO_2-MgO$ для получения фильтрационных элементов и каталитических конвертеров, изучение свойств получаемых материалов и их апробация в процессах каталитического дегидрирования. Полученные результаты и выводы соответствуют поставленным задачам. Экспериментальные результаты представлены чётко, как в виде графиков и фотографий, так и текста, их описывающего. Работа написана ясным языком, автореферат содержит необходимые разделы и соответствует диссертации. По теме диссертации опубликовано 9 печатных работ, в том числе 6 статей в рецензируемых научных журналах, входящих в Перечень ВАК и базы данных Web of Science и Scopus, и 3 тезиса в сборниках трудов научных конференций, получен 1 патент РФ. Основные научные результаты диссертации опубликованы в рецензируемых научных изданиях и прошли апробацию на 3 международных и российских научных конференциях.

Замечания по тексту диссертационной работы

Несмотря на высокий уровень проведённых исследований, к диссертационной работе имеется ряд замечаний:

1. В работе не приведены данные о статистической обработке результатов механических испытаний (доверительные интервалы, стандартное отклонение, число измерений). При заявленной погрешности измерения прочности $\pm 10\%$ различие между значениями прочности для составов с различным содержанием наполнителя может находиться в пределах погрешности, что ослабляет вывод об оптимальном соотношении наполнителя и связки 70 : 30.

2. Отсутствуют данные о долговременной стабильности каталитических конвертеров: не указан ресурс работы, число возможных циклов регенерации, динамика изменения каталитической активности во времени. Для оценки промышленной перспективности разработанных конвертеров такие данные представляются необходимыми.

3. Сопоставление данных Таблицы 2 (глава 3.1) и Таблицы 3 (глава 3.2) для одного и того же состава 70/13/17 мас. % при $T = 1300\text{ }^\circ\text{C}$ и $P = 40\text{ МПа}$ показывает расхождения в

значениях открытой пористости (42 % и 39,7 %) и газовой проницаемости (3,8 и 2,95 мкм²). Целесообразно было бы обсудить причины данного разброса, например, связать его с различиями в партиях исходных порошков.

4. Не рассмотрено влияние скорости нагрева при термообработке на фазовый состав и свойства получаемых материалов. Известно, что для систем с жидкофазным спеканием скорость нагрева может существенно влиять на морфологию продуктов синтеза.

5. В параграфе 1.2 «Способы получения пористой керамики» литературного обзора диссертации рассмотрены семь методов получения пористой керамики. Однако сравнительный анализ энергоёмкости, производительности и стоимости этих методов в сопоставлении с предложенным подходом представлен недостаточно подробно. Было бы целесообразно расширить данный раздел более детальным экономико-технологическим сравнением.

Перечисленные замечания, тем не менее, не снижают заметно теоретической и практической значимости диссертационной работы.

Заключение

В целом указанные замечания носят частный характер и не снижают ценности и значимости диссертационной работы Кириллова А.О. Она представляет собой законченное исследование, выполненное на высоком научном уровне, содержит большое количество новых и важных экспериментальных данных, выводы по результатам работы обоснованы, а автореферат полностью отражает содержание диссертации. По объёму полученных результатов и научной значимости диссертация соответствует требованиям пункта 9 «Положения о порядке присуждения учёных степеней», утверждённого Постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г., предъявляемым к кандидатским диссертациям.

Автор работы, Кириллов Андрей Олегович, заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.17. Материаловедение.

Отзыв составлен и принят на основании анализа диссертации, автореферата и публикаций соискателя Кириллова А.О. на заседании кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Самарский государственный технический университет», протокол № 8 от 15 мая 2026 года.

Авторы отзыва дают согласие на обработку своих персональных данных, связанных с защитой диссертационной работы Кириллова Андрея Олеговича.

Зав. кафедрой «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», доктор физико-математических наук (01.04.17 - Химическая физика, в том числе физика горения и взрыва), профессор


Амосов
Александр Петрович

Ученый секретарь кафедры «Металловедение, порошковая металлургия, наноматериалы» ФГБОУ ВО «Самарский государственный технический университет», кандидат технических наук (01.04.07 – Физика конденсированного состояния), доцент



Морозова
Елена Александровна

Подписи А.П. Амосова и Е.А. Морозовой заверяю.
Ученый секретарь ФГБОУ ВО «СамГТУ»,
доктор технических наук



Малиновская
Юлия Александровна

« 21 » мая 2026 г.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Самарский государственный технический университет» (ФГБОУ ВО «СамГТУ»). 443100, г. Самара, ул. Молодогвардейская, 244, главный корпус. Тел.: 8 (846) 278-43-11, E-mail: rector@samgtu.ru, официальный сайт: <https://samgtu.ru/>