

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертацию Шаневой Анны Сергеевны, тема «Исследование, моделирование и оптимизация процессов получения нанокompозитов на основе бескислородных и кислородных матриц», научная специальность 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий (технические науки)

Актуальность работы

Современные промышленные технологии в авиационной, космической, военной и химической областях предъявляют особые требования к конструкционным материалам, способным работать в экстремальных условиях воздействия высоких температур с сохранением эксплуатационных характеристик. Одним из широко используемых термо- и химически стойких материалов является керамика. Однако низкие показатели трещиностойкости и прочности делают его менее универсальным. Поэтому возможность создания новых керамических композиционных материалов за счет введения упрочняющих и армирующих добавок для получения улучшенных технических свойств и эксплуатационных характеристик композитов является актуальной задачей.

Анализ основных положений диссертационной работы.

Диссертационная работа состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы из 241 наименований и 1 приложения. Общий объем составляет 228 страниц, включая 56 таблиц и 92 рисунка.

Во введении отражены актуальность, цель, задачи, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы. Представлены методология и методы исследования, положения, выносимые на защиту, степень достоверности полученных результатов, а также личный вклад автора.

В первой главе проведен анализ научно-технической литературы в области композиционных материалов на основе кислородных и бескислородных керамических матриц. Представлены свойства исходных

материалов для матрицы композита, упрочняющих и армирующих добавок. Описан выбор: эвтектики $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ и карбида кремния в качестве материала матрицы композитов; алюмомагнезиальной шпинели (MgAl_2O_4) и бор – упрочняющий добавки; УНТ – армирующий наполнитель. Рассмотрены основные методики получения исходных порошков и керамоматричных композиционных материалов и различные методы консолидации композиционной шихты, показано, что наиболее перспективным и энергетически выгодным является искровое плазменное спекание. Представлены существующие подходы к моделированию процессов спекания композиционных материалов.

Во второй главе описываются экспериментальные исследования по получению керамоматричных композитов.

Представлены экспериментальные исследования по получению порошка эвтектического состава в системе оксид алюминия и диоксид циркония, стабилизированный иттрием. Определено, что избыток осадителя уменьшает средний размер агрегатов. В качестве оптимального избытка осадителя рекомендуется применять 8-кратный (избыток по отношению к массе солей), который позволил получить кристаллиты с минимальным размером. Установлено, что температура осадителя в диапазоне $[(-10)\div(+10)^\circ\text{C}]$ не оказывает влияния на агрегативность и механическую прочность порошков оксигидратов. Было определено, что переход от рентгеноаморфной структуры оксигидратов к кристаллической структуре твердого раствора происходит при температуре 954°C . Результаты исследований показали, что средний размер области когерентного рассеяния нелинейно возрастает с увеличением температуры синтеза в диапазоне $900\text{-}1250^\circ\text{C}$, наибольший рост кристаллитов наблюдается в диапазоне температур $1150\text{-}1250^\circ\text{C}$.

Разработана технология получения исходных компонентов эвтектического состава для дальнейшего изготовления композиционной смеси.

Порошок композиционной шихты состава ($0,5\text{Al}_2\text{O}_3-0,42\text{ZrO}_2-0,08\text{Y}_2\text{O}_3$) - 1,0% УНТ спекали методом искрового плазменного спекания. Варьировали темпом нагрева (на первой стадии), температурой спекания $1600\text{ }^\circ\text{C}$, $1650\text{ }^\circ\text{C}$, временем изотермической выдержки (на второй стадии) от 3 до 10 мин.

В результате экспериментального исследования кинетики уплотнения установлено, что температура консолидации с остаточной пористостью менее 0,5% на основе эвтектики $0,5\text{Al}_2\text{O}_3-0,42\text{ZrO}_2-0,08\text{Y}_2\text{O}_3$, армированной 1 % УНТ, составляет $1650\text{ }^\circ\text{C}$ с изотермической выдержкой 7 мин, при этом прочность на изгиб 998 МПа, коэффициент трещиностойкости $7,3\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, микротвердость 17,7 ГПа.

Представлены результаты исследований по смешиванию композитных порошков на основе карбида кремния, добавки алюмомагнезиальной шпинели в количестве 30 мас. % и армирующей добавки УНТ (1, 2, 3 об. % УНТ сверх 100 %). Рассмотрено влияние времени смешивания, скорости вращения перемешивающих устройств в планетарной мельнице на однородность получаемых смесей. Показано, что минимальные коэффициенты неоднородности (менее 10 %) достигаются при скорости вращения планетарной мельницы более 250 об/мин.

Установлено, что при режиме спекания композита $70\%\text{SiC}+30\%\text{MgAl}_2\text{O}_4+\text{УНТ}$ температура спекания $1800\text{ }^\circ\text{C}$, время изотермической выдержки 5 мин получены следующие свойства композита: прочность на изгиб 515 МПа, коэффициент трещиностойкости $7,2\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, пористость 0,26 %, микротвердость 27,1 ГПа, коэффициент теплопроводности $54\text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$, изменение массы (жаростойкость) 2,1 %.

Приведены результаты экспериментальных исследований:

1) по измельчению карбида кремния в планетарной мельнице (меняли скорость вращения мельницы 250, 400 об/мин., тип мелющих шаров (ZrO_2 , WC), поверхностноактивные вещества для помола (изопропиловый спирт, этиловый спирт, водный раствор поливинилпирролидона (ПВП) и сухой помол);

2) по искровому плазменному спеканию керамоматричного композита на основе бескислородной матрицы карбида кремния с добавкой бора (меняли: концентрацию добавки бора (3, 6, 8, 9, 10, 12, 14, 15 мас. %), время изотермической выдержки (5, 10, 20, 25 мин)).

В ходе экспериментальных исследований выявлена роль добавки бора и времени выдержки на свойства композита. Рекомендуемый режим получения композита на основе карбида кремния с добавкой бора (8 мас. %) 1750 °С, времени нагрева 3 мин, времени выдержки 25 мин обеспечивает следующие свойства композита: пористость 1 %, убытие массы (жаростойкость) 0,19 %, прочность на изгиб 240 МПа, коэффициент трещиностойкости 5,1 МПа·м^{1/2}, микротвердость 26,41 ГПа.

В третьей главе на основе физико-химической сущности процессов измельчения порошка и искрового плазменного спекания построены математические модели этих процессов. Математическая модель измельчения, основанная на принципе производства энтропии, определяет зависимость для диаметра частиц устойчивых к измельчению. Определены мощность на перемешивание (измельчение), которая определяется условиями измельчения и поверхностная энергия измельчаемого материала (с учетом введения поверхностно-активных веществ). Из сопоставления расчетных и экспериментальных данных, неизвестные переменные определяются методом гравитационного поиска. Математическое описание обобщенного процесса спекания порошков основано на одновременном моделировании динамики распределения пор и зерен по размерам, что согласуется с основными положениями физики спекания такого ученого как Я.Е. Гегузин. С учетом процессов, происходящих при искровом плазменном спекании, определены движущие силы на каждой стадии протекания процесса при учете состава композита (двухстадийный и трехстадийный процесс спекания). Подробно описаны скорости изменения пор по размерам и скорости роста кристаллов. Для решения уравнений математической модели процесса спекания представлены и предложены разностные схемы со вторым порядком

аппроксимации по времени и размеру, которые являются абсолютно устойчивыми, что показывает их применение в будущем для решения уравнений, описывающих процессы переноса и баланса числа частиц в механике сплошных и гетерогенных сред. Представлено математическое описание, а также блок-схемы процесса спекания для каждого из выбранных составов композитов, с учетом температуры синтеза исходных материалов. Из расчета совпадений экспериментальных и расчетных данных по пористости композита предлагается определить неизвестные параметры с помощью генетического алгоритма для определения значения феноменологических коэффициентов. Представлены характеристики начального состояния порошковой прессовки композиционной шихты до спекания с целью определения начальных условий.

В четвертой главе приведена схема алгоритма поиска параметров, которые позволяют получить значения поверхностной энергии и удельной мощности на перемешивание. Полученные расчетные значения в сравнении с экспериментальными результатами позволяют заключить, что использование мелющих тел из карбида вольфрама гораздо лучше, чем из оксида циркония вне зависимости от наличия добавок. Рассчитанные размеры частиц устойчивых к дроблению при разных настройках (материал мелющих тел, добавки, количество оборотов барабана планетарной мельницы), позволили определить наилучший режим измельчения – 10 % раствор 0,04 г. поливинилпирролидона, 500 об/мин режим планетарной мельницы и использование мелющих тел из карбида вольфрама.

Определение кинетических констант на всех стадиях процесса спекания для решения уравнений математической модели проходило с использованием генетических алгоритмов, на их основе получены значения пористости исследуемых композитов. На основании полученных данных определен интервал для поиска оптимального режима композита $Al_2O_3 - ZrO_2 (Y_2O_3) - УНТ$, который составляет от 3 до 7 мин выдержки при максимальной температуре спекания. Оптимальный режим определен таким образом, чтобы

конечная пористость композита была минимальной, так как минимальное значение пористости может обеспечить высокие свойства композитов.

Анализируя расчетные данные по изменению пористости в процессе спекания композита $\text{SiC-MgAl}_2\text{O}_4$ -УНТ при различных содержаниях УНТ, температуры спекания, времени выдержки (не превосходящих 7 мин) установлено, что пористость менее 0,3 % обеспечивает следующий режим спекания: нагрев до 1250 °С за 3 мин, нагрев от 1250 °С до 1800 °С за 3 мин, выдержка 5 мин при температуре 1800 °С, содержание УНТ – 2 %. Этот режим обеспечивает следующие свойства композита: прочность на изгиб 515 МПа, коэффициент трещиностойкости 7,2 МПа·м^{1/2}, микротвердость 27,1 ГПа, а также коэффициент теплопроводности 54 Вт/(м·К), изменение массы 2,1 %.

Представлены результаты расчета процесса искрового плазменного спекания композита SiC-B, в которых содержание добавки бора не менялось и равнялось 8 %, зато менялось время выдержки от 5 до 25 мин. При этом установлено что при увеличении времени второй стадии спекания- выдержки, уменьшается конечная пористость композита, при этом размер зерен растет. Поэтому проведены расчеты, где изменялась концентрация добавки бора от 3 до 15 %, а время выдержки держалось постоянным 25 мин. Установлено, что при одинаковом времени выдержки с увеличением концентрации бора от 3 до 12 % происходит уменьшение конечной пористости. Однако с увеличением концентрации бора от 12 % до 15 % начинает происходить увеличение конечной пористости композита. В результате всех полученных данных проведен вычислительный эксперимент, который позволил выявить оптимальный режим с наилучшим показателем жаростойкости менее 0,2 %. оптимальные условия получения композита SiC-B: температура спекания 1750 °С, время выдержки 25 мин, концентрация бора 8 %, обеспечивающие пористость не более 1 %, размер зерен не более 3,5 мкм и следующие свойства композита SiC-B: коэффициент трещиностойкости 5,1 МПа·м^{1/2}, микротвердость 26,4 ГПа, убыль массы 0,19 %.

Средняя ошибка, определения кинетических параметров составляет менее 10 % для всех составов, что свидетельствует о адекватности полученных результатов.

Таким образом все полученные составы композитов представляют сочетание матрицы и наполнителя (армирующие и упрочняющие добавки), которое не снижает, а в некоторых случаях даже улучшает значения сразу нескольких характеристик спеченных композитов.

Научная новизна

На свойства получаемых композитов большое влияние оказывают пористость и средний размер кристаллов, которые можно определить, как функции плотности распределения пор и кристаллов по размерам. Поэтому разработанная математическая модель спекания керамоматричных композитов содержит уравнения плотности распределения пор по размерам в ходе процесса спекания и уравнение плотность распределения кристаллов по размерам.

Разработаны разностные «Z» и зеркальная «Z»-схемы для решения уравнений в частных производных 1-го порядка и интегро-дифференциальных уравнений. Разностные схемы являются абсолютно устойчивыми и имеют второй порядок аппроксимации по времени и второй порядок по координате. Решение разработанной математической модели с помощью этих разностных схем позволяет проводить поиск решений без ограничений между шагом по времени и по координате.

Для полученных керамоматричных композитов на основе эвтектической системы с добавкой УНТ, на основе карбида кремния с добавкой алюмомагнезиальной шпинели и УНТ, на основе карбида кремния с добавкой бора определены оптимальные условия проведения искрового плазменного спекания, при которых полученные свойства сравнимы со свойствами существующих российских и зарубежных аналогов.

Выявлены закономерности влияния содержания УНТ, температуры и времени выдержки при максимальной температуре на изменения конечной пористости в процессе спекания композита SiC-MgAl₂O₄-УНТ. Для процесса искрового плазменного спекания установлено влияние концентрации добавки бора на изменения конечной пористости композита SiC-B и на размер зерна в композите SiC-B.

Теоретическая и практическая значимость

Определены оптимальные режимы получения методом искрового плазменного спекания композитов: $0,5\text{Al}_2\text{O}_3-0,42\text{ZrO}_2-0,08\text{Y}_2\text{O}_3$ -УНТ (1 об. %) с пористостью менее 0,2 %; $0,7\text{SiC}-0,3\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -УНТ (2 об. %) с пористостью менее 0,5 %; SiC-B (8 %) с пористостью менее 1 % и размером зерна не более 3,5 мкм. Исходя из полученных результатов можно определить оптимальные условия получения керамоматричных композитов с заданными свойствами, они могут быть применимы в области моделирования процессов получения керамоматричных композитов, а также могут быть использованы для изготовления деталей авиационной и космической техники в качестве конструкционных материалов.

Разработанные разностные схемы для решения дифференциальных уравнений в частных производных 1-го порядка и интегро-дифференциальных уравнений могут применяться для решения уравнений, описывающих процессы переноса и баланса числа частиц в механике сплошных и гетерогенных сред.

Достоверность и обоснованность результатов

Достоверность и обоснованность результатов обеспечена логичным выбором направлений работы в рамках поставленных перед автором задач, большим объемом эксперимента, построением математических моделей на основе методов моделирования с проверкой соответствия моделей результатам экспериментальных данных.

В качестве замечаний необходимо отметить следующее:

1. В работе не представлены результаты сопоставления свойств композитов на основе эвтектической композиции с наличием УНТ и без них;
2. В диссертационной работе нет обоснования выбора содержания каждого из компонентов, представленных составов композитов;
3. Не достаточно полно описан процесс механической активации порошков SiC и B;

4. В тексте работы присутствуют грамматические ошибки (стр. 45, 118, 121, 163), которые следует отнести к опискам и опечаткам;

5. В главе 2 не приведено описание получения и не показаны значения коэффициентов теплопроводности для всех режимов спекания композита SiC-MgAl₂O₄-УНТ. Указано только среднеарифметическое значение;

6. В разделе 4.4.2 говорится о проведении двух серий экспериментальных исследований, но в разделе 2.3 об этом не упоминается.

Отмеченные недостатки не влияют на общую положительную оценку диссертационной работы.

Диссертационная работа Шаневой Анны Сергеевны «Исследование, моделирование и оптимизация процессов получения нанокompозитов на основе бескислородных и кислородных матриц» является законченной научно-квалификационной работой, в которой изложены научно-обоснованные технологические решения.

Диссертационная работа А.С. Шаневой соответствует паспорту специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий по направлениям исследования: «фундаментальные исследования явлений переноса энергии, массы и импульса в химико-технологических процессах и аппаратах», «способы, приемы, методология исследования гидродинамики движения жидкости, газов, перемещение сыпучих материалов в технологических аппаратах и схемах», «оптимизация химико-технологических процессов», «создание новых процессов и аппаратов в химической технологии, позволяющих получать изделия заданного состава и формы на основе различных материалов».

Считаю, что представленная диссертация соответствует требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата наук, предусмотренным Положением о порядке присуждения ученых степеней в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет

имени Д.И. Менделеева», утвержденным приказом ректора № 1523 ст от 17 сентября 2021 г., а ее автор, Шанева Анна Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по научной специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий (технические науки)

Официальный оппонент

Начальник лаборатории технической керамики НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей», д.т.н. по специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

Тел.: +7 (904) 551-49-55

E-mail: perevislov@mail.ru



Handwritten signature in blue ink, likely belonging to S.N. Perevislov.

Handwritten signature in blue ink, likely belonging to B.V. Farмаковский.

С.Н. Перевислов

30.05.2023г.

Подпись Перевислова С.Н. заверяю,
ученый секретарь ученого совета, к.т.н.

Handwritten signature in blue ink, likely belonging to B.V. Farмаковский.

Б.В. Фармаковский

Федеральное государственное унитарное предприятие «Центральный научно-исследовательский институт конструкционных материалов «Прометей» имени И.В. Горынина национального исследовательского центра «Курчатовский институт» (НИЦ «Курчатовский институт» – ЦНИИ КМ «Прометей»).

Адрес: 191015, Россия, Санкт-Петербург, Шпалерная ул., д. 49.

Тел.: +7 (812) 274-37-96 Факс: +7 (812) 710-37-56.

E-mail: mail@crism.ru.