

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Шаневой Анны Сергеевны на тему:
«Исследование, моделирование и оптимизация процессов получения
нанокompозитов на основе бескислородных и кислородных матриц»,
представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук
по специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий
(технические науки)

Актуальность

Проведение работ по исследованию и получению прочных керамических композитов, композитов с низким коэффициентом износа, высокой жаростойкостью является одним из наиболее востребованных на сегодняшний день направлений.

Особенное внимание уделяется в настоящее время упрочняющим добавкам в виде компонентов эвтектических систем и оксидов редкоземельных металлов, приводящих к улучшению прочностных свойств композитов.

Безусловно актуальными исследованиями являются работы, связанные с получением керамоматричных композитов на основе карбида кремния с добавками, приводящими к защите композитов от окисления, уменьшению износа деталей, изготовленных из таких материалов.

Особенно актуальными являются работы в области моделирования процессов получения керамоматричных композитов, так как на основе моделирования появляется возможность определить оптимальные условия получения керамоматричных композитов с заданными свойствами.

Краткий анализ содержания диссертационной работы.
Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы и приложения. Общий объем составляет 228 страниц печатного текста. По теме диссертации соискателем опубликовано 17 печатных работ.

Во введении отражены и обоснованы актуальность, научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы. Сформулированы цель и задачи исследования. Сформулированы основные положения, выносимые на защиту, отмечен личный вклад автора и указаны сведения об апробации работы.

Первая глава содержит постановку задачи исследований на основе обзора литературы источников по выбранному направлению исследований. В ней приведены характеристики материалов на основе оксидной матрицы и на основе бескислородной матрицы, характеристики упрочняющих и армирующих добавок. Представлены способы и стадии получения керамоматричных композитов. Приведен анализ работ в области моделирования процессов спекания и свойств композитов. Из анализа, проведенного в литературном обзоре сделан вывод об отсутствии работ, в которых могли бы исследовать, моделировать динамику распределения пор по размерам, динамику распределения зерен по размерам в ходе процесса спекания. А эти характеристики: средний размер пор, пористость композита, средний размер зерна сильно влияют на свойства керамоматричных композитов.

Следует отметить в литературном обзоре большой список анализируемых литературных источников, а также подробный анализ использованной иностранной литературы.

Во второй главе диссертационной работы представлены результаты, касающиеся получения эвтектической системы методом обратного гетерофазного соосаждения, определены оптимальные условия. Особенно хочется остановиться на результате экспериментальных исследований, касающихся создания регламента получения эвтектической системы $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$ для композитов. Этот результат является практически значимым для создания керамоматричных композитов с высокими прочностными свойствами.



В главе 2 представлены результаты экспериментальных исследований по получению добавки – алюмомагнезиальной шпинели методом термолиза. Представлены результаты по измельчению исходного сырья порошка карбида кремния в мельнице планетарного типа и найден режим измельчения и концентрация ПАВа – поливинилпиролитона, обеспечивающих получение среднего размера порошка карбида кремния менее 0,5 мкм.

В главе 2 также приведены результаты исследований по получению керамоматричных композитов методом искрового плазменного спекания на основе кислородных и бескислородных матриц. Для получения композита $0,5\text{Al}_2\text{O}_3-0,42\text{ZrO}_2-0,08\text{Y}_2\text{O}_3 + 1,0 \text{ об.}\%$ УНТ варьировали темпом нагрева, временем нагрева, температурой спекания, временем выдержки. Определен экспериментальным путем режим спекания, обеспечивающий получение композита с свойствами: прочность на изгиб 800-990 МПа, трещиностойкостью $7,3 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, микротвердостью 17,7 ГПа. Следует отметить, что получен экспериментально керамоматричный композит на основе эвтектической композиции с высокими прочностными характеристиками. Этот результат сравним с результатом мировых аналогов.

В главе 2 приведены результаты исследований по искровому плазменному спеканию композита SiC-MgAl₂O₄-УНТ. В этом исследовании варьировали: концентрацией УНТ, температурой спекания, временем выдержки. Найдены условия для получения композита SiC-MgAl₂O₄-УНТ с характеристиками: трещиностойкостью $7 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, микротвердостью около 27 ГПа, изменением массы (жаростойкость) менее 2,2 %, коэффициентом теплопроводности более 50 Вт/(мК). То есть получен образец, который может быть использован для изготовления деталей и узлов авиационно-космической техники. Также в главе 2 приведены результаты исследований, проведенных работниками кафедры химической технологии керамики и огнеупоров по получению композита Si-B, которые в дальнейшем использовались в работах по математическому моделированию.

Следует отметить, что результаты экспериментальных исследований по измельчению порошка SiC, по искровому плазменному спеканию композитов использовались диссертантом для моделирования и поиска оптимальных режимов их получения.

Глава 3 посвящена разработке математических моделей процессов спекания композитов и процесса измельчения исходных порошков (карбида кремния). В начале рассматривается обобщенная математическая модель спекания керамоматричных композитов, состоящая из уравнений: баланса числа пор по размерам с учетом явлений залечивания пор и коалесценции пор, баланса числа зерен в композите в ходе процесса спекания. Следует отметить, что диссертант сумела записать в уравнении баланса числа пор по размерам эффект коалесценции пор с использованием плотности распределения пор по линейным размерам. Обычно для уравнения баланса при описании эффекта коалесценции используют функции плотности распределения пор по объемам. Использование в уравнении функции плотности распределения пор по линейным размерам приводит к существенному уменьшению времени счета и сокращению объема вычислений при формировании алгоритма решения подобных уравнений, что является безусловно элементом новизны.

В главе 3 представлена разностная схема для решения уравнения баланса числа пор по размерам (с учетом явлений уменьшения поры и их коалесценции), являющаяся абсолютно устойчивой и обладающая 2-ым порядком аппроксимации и по размеру и по времени, что также следует отнести к элементам новизны, так как в мировой практике отсутствуют разностные схемы подобных уравнений с вторыми порядками аппроксимации. Обычно имеем первый порядок аппроксимации и по размеру, и по времени. Также приведена разностная «Z»-схема для решения уравнения баланса числа зерен за счет явления рекристаллизации при спекании композита, обладающая 2-ым порядком аппроксимации по размеру зерна и времени, что тоже является новым результатом.

Далее в главе 3 приведены математические модели искрового плазменного спекания конкретных композитов: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{-УНТ}$, $\text{SiC-MgAl}_2\text{O}_4\text{-УНТ}$, SiC-B , состоящих из 2-3 стадий.

Для выявления зависимости скорости уменьшения диаметра пор от параметров процессов искрового плазменного спекания, проведен анализ параметров стадии нагрева и стадии выдержки. На основании соотношения Л.Онзагера определены движущие стадии спекания (температура нагрева), стадии выдержки (разность между максимальной температурой и температурой усадки материала). Анализ зависимостей феноменологических коэффициентов стадий спекания при уменьшении пор по размерам позволил учесть такие факторы как содержание УНТ, размер пор, температуру в зоне спекания. Для процесса роста зерна при рекристаллизации в качестве движущей силы рассматривалась разность температуры в зоне спекания и температуры усадки, а для формирования феноменологического коэффициента учитывались такие факторы как влияние пористости на размер зерен и влияние армирующей добавки.

Также в главе 3 представлен вывод для получения зависимости для размера частицы, устойчивой к дроблению, то есть к минимальному размеру частицы, который можно получить при налагаемых условиях (вывод получен на основе принципа минимума производства энтропии). Полученный размер зависит от поверхностной энергии частицы исходного сырья, мощности на дробление этого сырья. И диссертант записывает зависимость для мощности на дробление в виде регрессии от параметров процесса измельчения в планетарной мельнице (числа оборотов, плотности мелющего шара), а для поиска коэффициентов в уравнении регрессии предлагается метод гравитационного поиска.

В главе 4 приведены результаты моделирования и оптимизации стадий спекания композитов и стадии измельчения исходного сырья (SiC). Применение абсолютно устойчивых разностных схем со вторыми порядками аппроксимации по времени и размеру (поры, зерна) в сочетании с

генетическими алгоритмами позволило определить все феноменологические коэффициенты математических моделей стадий спекания керамоматричных композитов: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{-УНТ}$, $\text{SiC-MgAl}_2\text{O}_4\text{-УНТ}$, SiC-B . Для расчета оптимального режима ИПС спекания композита $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{-УНТ}$ варьировали температурой спекания с шагом 10°C в интервале ($1600\text{-}1650^\circ\text{C}$), временем изотермической выдержки с шагом 30 сек в интервале 5-7 мин. Был определен оптимальный режим, обеспечивающий низкое значение пористости композите 0,1 %, которое позволило получить композит, обладающий такими характеристикам: прочность на изгиб более 900 МПа, коэффициент трещиностойкости более $7 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$. При поиске оптимального режима получения композита $\text{SiC-MgAl}_2\text{O}_4\text{-УНТ}$ диссертант варьировал значением объемного содержания углеродных нанотрубок в интервале от 1 до 3 об.% при температурах спекания 1700°C до 1800°C . Поиск осуществлялся до наименьшего значения пористости композита. Наименьшее значение пористости 0,3% обеспечивало содержание УНТ 2 об.% и температура спекания 1800°C .

Наибольший интерес представляют результаты моделирования процесса спекания композита SiC-B . Показано, что при одинаковых условиях проведения процесса спекания пористость композита нелинейно меняется от концентрации бора. При увеличении концентрации бора от 3 до 12 % расчетная пористость уменьшается, а при увеличении от 12 до 15 % начинает увеличиваться. Здесь же проводятся результаты моделирования роста зерен в композите за время выдержки. Проведен вычислительный эксперимент по исследованию влияния концентрации бора на рост зерен на стадии выдержки. Для поиска режима, обеспечивающего пористость композита не более 1 %, размера зерна не более 3,5 мкм был проведен вычислительный эксперимент, в котором варьировали: временем выдержки с шагом 5 мин. в интервале от 5 до 25 мин., концентрацией добавка бора 0,2 % в интервале от 8 до 9 %, и двумя температурами спекания 1750°C и 1800°C . Было найдено 2 режима спекания, обеспечивающих заданные значения пористости (не более 1 %), размера зерна

(не более 3,5 мкм). Диссертантом был выбран режим спекания с температурой спекания 1750 °С, временем выдержки 25 мин., концентрацией бора 8 %, обеспечивающий следующие свойства композита: коэффициент трещиностойкости $\sim 5,1 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, микротвердость 20,4 ГПа, убытие массы 0,19 %. Низкое значение убытия массы характеризует высокую жаростойкость изделия из данного композита и возможность его использования в авиационно-космической отрасли.

Хорошим результатом является тот факт, что в главе 4 приведено сравнение свойств композитов исследуемых диссертантом со свойствами мировых аналогов, из которого видно, что свойства полученных композитов сравнимы со свойствами мировых аналогов, а по ряду показателей даже превосходят их например, по значениям коэффициента трещиностойкости, прочности на изгиб у композита SiC-MgAl₂O₄-УНТ; по значению коэффициента жаростойкости у композита SiC-B. Также в главе 4 приведены результаты моделирования по измельчению порошка карбида кремния. На основе вычислительного эксперимента создана по сути база знаний для выбора условий измельчения для получения заданного размера частиц SiC.

Заключение содержит основные результаты диссертационной работы.

Научная новизна работы

К элементам научной новизны диссертационной работы следует отнести:

- 1) создание математической модели процесса спекания, учитывающая измельчение пор по размерам, рекристаллизацию зерен в композите, коалесценцию пор в ходе процесса спекания;
- 2) создание разностных схем уравнений баланса числа пор по размерам (с учетом эффектов залечивания пор и их коалесценции), баланса числа зерен в композите с вторым порядком аппроксимации по размеру, вторым порядком по времени;
- 3) на основе экспериментальных исследований и математического моделирования (определение оптимальных условий процесса искрового

плазменного спекания) получены композиты $Al_2O_3-ZrO_2(Y_2O_3)$ -УНТ, SiC-MgAl₂O₄-УНТ, SiC-B, обладающие свойствами, не уступающими свойствам мировых аналогов, а по ряду свойств существенно превышающие свойства мировых аналогов;

4) выявлены закономерности влияния добавки бора на скорости изменения поры и роста зерен композита SiC-B в ходе спекания;

5) выявлена закономерность влияния концентрации УНТ на скорость изменения поры по размеру, на пористость композита SiC-MgAl₂O₄-УНТ.

Практическая значимость работы

В качестве практической значимости рассматриваемой работы необходимо отметить следующее:

1) определены оптимальные режимы процесса искрового плазменного спекания композитов: -УНТ, SiC-MgAl₂O₄-УНТ, SiC-B, которые могут быть использованы для их промышленного получения;

2) определены оптимальные условия для получения мелкодисперсного карбида кремния, которые могут быть использованы для промышленного получения;

3) разработана математическая модель уравнения баланса числа выполнений, учитывающая изменение линейного размера включения, коалесценцию (коагуляцию, агрегацию) включений, которая может быть использована для моделирования подобных явлений в широком классе процессов;

4) создано программное обеспечение, состоящее из программных модулей, позволяющее моделировать стадию измельчения исходных порошков, процесс искрового плазменного спекания композитов.

5) разработан регламент получения эвтектической системы $Al_2O_3-ZrO_2(Y_2O_3)$.

Достоверность и обоснованность результатов

Большой объем проведенных экспериментальных исследований и численных экспериментов обеспечивает достоверность и обоснованность

результатов работы. Математические модели процессов спекания и измельчения разработаны на основе уже существующих и зарекомендованных себя подходов (подходы термодинамики необратимых процессов, подходы механики гетерогенных сред). Разностные схемы разработаны и развиты на основе теории разностных схем, развиваемой Московскими и Сибирскими научными школами.

Согласованность данных экспериментальных исследований и численного моделирования также обеспечивает проверку достоверности получаемых результатов.

Рекомендация по практическому использованию результатов исследований

Результаты моделирования и оптимизации условий спекания позволяют сократить объем дальнейших экспериментальных исследований и предсказать их направление.

Разработанные математические модели и программное обеспечение могут быть использованы для исследования и получения других классов композитов.

Разработанные разностные схемы для уравнений баланса числа включений с учетом эффектов изменения размера включений и их коалесценции могут быть использованы для моделирования явлений коалесценции, агрегации других процессов, а за счет высокого порядка аппроксимации улучшать существенно точность и уменьшать время расчета (что очень важно в практических применениях).

Найденные оптимальные условия получения композитов: $Al_2O_3-ZrO_2(Y_2O_3)$ -УНТ, $SiC-MgAl_2O_4$ -УНТ, $SiC-B$ могут быть использованы для стадий их промышленного производства.

Полученные образцы композитов $Al_2O_3-ZrO_2(Y_2O_3)$ -УНТ, $SiC-MgAl_2O_4$ -УНТ, $SiC-B$ могут находить свое практическое применение в оборонной, авиационной, космической отраслях промышленности.

В качестве замечаний необходимо отметить следующее:

1. В работе имеется ряд опечаток, что затрудняет её чтение. Например, стр. 145 скорость роста зерна dl/dt обозначается буквой ρ , а ниже формула (3.60) буквой β .
2. Отсутствует четкая постановка задач оптимизации. Не четко описаны математически критерии оптимизации, условия ограничения на параметры оптимизации.
3. Нет объяснений почему адекватность математических моделей проверялась по относительной ошибке, а не по, например критерию Фишера.
4. Не совсем понятно какая практическая значимость от моделирования процесса получения композита в пакете Unisim Design?
5. В диссертационной работе говорится о вторых порядках аппроксимации по времени и размеру в разностных схемах, и абсолютной устойчивости разностных схем, но отсутствует материал по доказательству этих утверждений, а есть только ссылки на публикации. Желательно было бы привести вывод этих утверждений.

Указанные замечания не снижают положительную оценку работы. Основные положения и выводы диссертационной работы оригинальны являются результатом самостоятельной научно-исследовательской работы диссертанта и могут быть использованы для практических целей.

Общая характеристика работы и соответствие паспорту специальности.

Считаю, что рассмотренная диссертационная работа является научно-квалификационной работой, выполненной на высоком теоретическом и экспериментальном уровне. Работа включает в себя объемный экспериментальный материал, описывающий этапы подготовки и спекания рассматриваемых композитов: $Al_2O_3-ZrO_2(Y_2O_3)$ -УНТ, SiC-MgAl₂O₄-УНТ, SiC-B, методов исследования их свойств.

Проведенное математическое моделирование стадий спекания композитов и стадии измельчения SiC соответствует поставленным в работе задачам определения оптимальных условий спекания керамоматричных композитов: $Al_2O_3-ZrO_2(Y_2O_3)$ -УНТ, SiC-MgAl₂O₄-УНТ, SiC-B.

Таким образом, сформированные положения, выносимые на защиту, научная новизна работы, её выводы и практическая значимость замечаний у оппонента не вызывают.

Диссертационная работа А.С. Шаневой соответствует паспорту специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий. По формуле специальности: «Процессы и аппараты химических технологий – интегрированная научная дисциплина, сформированная из отдельных областей знаний, содержание которой базируется на физических и химических явлениях (перенос энергии и массы, химические превращения, катализ, физико-химические воздействия на перерабатываемые материалы и т.п.), физической химии (в наибольшей мере - термодинамике)». Направления 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», «методы и способы интенсификации химико-технологических процессов, в том числе с помощью физико-химических воздействий на перерабатываемые материалы», «методы изучения, совершенствования и создания ресурсо- и энергосберегающих процессов и аппаратов в химической и смежных отраслях промышленности».

Считаю, что диссертационная работа заслуживает высокой оценки и полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней» (утвержденного Постановлением Правительства РФ от 21.04.2016 № 335), предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата технических наук, а ее автор А.С. Шанева

заслуживает присуждения степени кандидата технических наук по специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий.

Официальный оппонент

Доцент «Кафедры процессов и аппаратов химических технологий имени Гельперина Н.И.»
«МИРЭА – Российского технологического университета»
Кандидат технических наук, доцент

Таран Юлия Александровна

22.05.2023

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «МИРЭА – Российский технологический университет»
119571, ЦФО, г. Москва, Проспект Вернадского, д. 86, тел.: +7(499)215-65-65
E-mail: taran_yu@mirea.ru

Подпись Ю.А. Таран удостоверяю.

Первый проректор РТУ МИРЭА



Н.И. Прокопов