

«УТВЕРЖДАЮ»

Проректор по науке и инновациям  
ФГБОУ ВО «Ивановский

государственный химико-  
технологический университет»



А.А. Гуцин

2023 г.

### **ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ**

**ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет» («ИГХТУ»)**

на диссертацию 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 темы диссертации**

Керамические материалы в силу высокой термической и химической стойкости используются в авиационной, космической, химической др. отраслях для изготовления деталей, подвергающихся воздействию высоких температур и агрессивных химических сред. Однако недостатком керамических материалов являются их не высокие показатели механических свойств: прочности, трещиностойкости, износостойкости при работе в режимах высоких ударных нагрузок. В связи с этим, диссертационная работа Шаневой А.С., посвященная исследованию и оптимизации процессов создания функциональных керамоматричных композитов на основе кислородных и бескислородных матриц с модифицированными добавками,

приводящими к повышению эксплуатационных свойств, является актуальной.

### **Анализ содержания диссертации**

Представленная диссертация состоит из введения, 4 глав, заключения, списка литературы из 241 наименования, 1 приложения, изложена на 228 страницах машинописного текста, содержит 57 таблиц и 92 рисунка.

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы цель и основные задачи исследований. Изложена научная новизна, теоретическая и практическая значимость результатов работы, указаны методология и методы исследования, степень достоверности и приведены данные об апробации работы, сформулированы положения, выносимые на защиту.

**В главе 1** (стр. 13-70), представляющей обзор литературы рассмотрены: характеристики и свойства композиционных материалов на основе кислородных и бескислородных керамических матриц, характеристики и свойства упрочняющих и армирующих добавок (металлических частиц, керамических частиц, углеродных нанотрубок, алюмомагнезиальной шпинели); методы консолидации композиционной шихты; существующие подходы к моделированию процессов спекания композиционных материалов. В результате анализа литературной информации сделан обоснованный выбор объектов исследования – это композиты  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{Y}_2\text{O}_3\text{-УНТ}$ ,  $\text{SiC-MgAl}_2\text{O}_4\text{-УНТ}$  и  $\text{SiC-B}$ ; процесс искрового плазменного спекания порошков (ИПС), математическое моделирование и оптимизация процессов измельчения порошков и ИПС; сформулированы цель и задачи исследования.

**В главе 2** (стр. 71-119) представлены результаты экспериментальных исследований процессов получения керамоматричных композитов.

Описаны исследования по получению порошка эвтектического состава в системе оксид алюминия и диоксид циркония, стабилизированный иттрием ( $0,5\text{Al}_2\text{O}_3-0,42\text{ZrO}_2-0,08\text{Y}_2\text{O}_3$ ) методом обратного гетерофазного соосаждения и порошка алюмомагнезиальной шпинели ( $\text{MgAl}_2\text{O}$ ) методом термолиза.

Определены параметры процесса кристаллизации с целью получения порошков оксигидратов эвтектической структуры необходимого качества. Установлено, что температура осадителя в диапазоне  $[-10\div 10\text{ }^\circ\text{C}]$  не оказывает влияния на агрегативность и механическую прочность порошков оксигидратов, а 8-кратный избыток осадителя позволяет получить кристаллиты с минимальным размером. Было определено, что переход от рентгеноаморфной структуры оксигидратов к кристаллической структуре твердого раствора происходит при температуре  $954\text{ }^\circ\text{C}$ . Результаты исследований показали, что средний размер области когерентного рассеяния нелинейно возрастает с увеличением температуры синтеза в диапазоне  $900-1250\text{ }^\circ\text{C}$ , наибольший рост кристаллитов наблюдается в диапазоне температур  $1150-1250\text{ }^\circ\text{C}$ .

В ходе проведения экспериментального исследования по измельчению карбида кремния получены значения средних размеров частиц (менее  $0,5\text{ мкм}$ ) и распределение частиц по размерам. Выявлена зависимость интенсивности дробления от типа мелющих тел, скорости вращения барабанов и от типа поверхностно активных веществ.

Описано экспериментальное исследование процесса высокоэнергетического механического смешения-деагрегации добавки алюмомагнезиальной шпинели с бескислородной керамической матрицей на основе карбида кремния. Рассмотрено влияние времени смешивания, скорости вращения перемешивающих устройств в планетарной мельнице на однородность получаемых смесей.

Представлены результаты экспериментального исследования по получению керамоматричных композитов  $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ -УНТ;  $\text{SiC}$ -



MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-УНТ; SiC-B, осуществлен подбор температурных режимов при искровом плазменном спекании.

В результате исследования впервые установлено, что остаточная пористость менее 0,5% в композите состава (0,5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0,42ZrO<sub>2</sub>(0,08Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>))-УНТ(1%), достигается при температуре 1650 °С с изотермической выдержкой 7 минут, а полученные свойства, такие как прочность на изгиб 998 МПа, коэффициент трещиностойкости 7,3 МПа·м<sup>1/2</sup> и микротвердость 17,7 ГПа сопоставимы с мировыми аналогами.

Установлено, что пористость менее 0,5 % композита 0,7SiC-0,3MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-УНТ при температуре спекания 1800 °С, времени изотермической выдержки 5 минут, обеспечивают показатели таких свойств как прочность на изгиб и коэффициент трещиностойкости, превышающие показатели этих свойств зарубежных аналогов.

Рекомендуемый режим получения композита на основе карбида кремния с добавкой бора (8 масс.%) – температура 1750 °С, время нагрева 3 минуты, время выдержки 25 минут обеспечивает пористость 1 %, жаростойкость 0,19 % и микротвердость более 26 ГПа.

В главе дана характеристика технологических процессов (стадий), образующих производственный процесс получения композитов.

**Глава 3** (стр. 120-148) посвящена разработке математических моделей основных стадий производственного процесса получения композитов. Представлена математическая модель процесса измельчения порошка карбида кремния для определения зависимости диаметра частиц устойчивых к дроблению, основанная на принципе минимума производства энтропии.

Предложена математическая модель процесса искрового плазменного спекания полученных керамоматричных композитов (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>))-УНТ; SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-УНТ; SiC-B), основанная на методах механики гетерогенных сред и термодинамики необратимых процессов, содержащая уравнения:

- плотности распределения числа пор по размерам в композите в ходе процесса спекания, учитывающее явления: уменьшения пор за счет различных механизмов, коалесценции пор;

- плотности распределения зерен в композите по размерам.

Предложены и проанализированы устойчивые разностные схемы для решения уравнений математической модели, аппроксимирующие уравнения со вторым порядком аппроксимации по времени и размеру. Представлены сеточные шаблоны решения разностных схем и алгоритмы расчета двух- и трехстадийных процессов искрового плазменного спекания полученных композитов. Определены движущие силы и записаны феноменологические коэффициенты как функциональные зависимости от параметров процесса на всех стадиях протекания процесса.

**В главе 4** (стр. 149-200) представлены результаты моделирования и оптимизации процесса измельчения карбида кремния и процесса получения композитов.

При исследовании процесса измельчения решена задача параметрической идентификации зависимости размера частиц порошка от величины поверхностной энергии материала и мощности на перемешивание; создана база данных по значениям размера частиц карбида кремния, измельчаемого на планетарной мельнице, в зависимости от типа мелющего тела, частоты вращения диска, типа поверхностно-активного вещества..

Представлены результаты моделирования и оптимизации процесса искрового плазменного спекания композитов на основе кислородных и бескислородных матриц. Найдены оценки параметров кинетики процесса, определены изменения функции распределения пор по размерам, средний размер поры, общая пористость заготовки в каждый момент времени. Выявлено влияние температуры спекания и армирующей добавки на пористость композитов и времени выдержки на изменение размера зерна в композите. Установлено что основное изменение пористости происходит на первой стадии спекания и зависит от темпа нагрева и температуры спекания.

Определен оптимальный режим спекания композита  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ -УНТ обеспечивает конечную пористость примерно 0,1 %, композита  $\text{SiC-MgAl}_2\text{O}_4$ -УНТ с пористостью менее 0,3 % и для композита  $\text{SiC-B}$  не более 1% с жаростойкостью при температуре 1500 °С менее 0,2 %.

Определена оптимальная концентрация добавки УНТ (2 %) в композите  $\text{SiC-MgAl}_2\text{O}_4$ -УНТ и добавки бора (8%) в композите  $\text{SiC-B}$ .

Разработана технологическая схема получения композита  $\text{SiC-MgAl}_2\text{O}_4$ -УНТ производительностью 600 т/год. с использованием пакета UniSim Design.

### Научная новизна диссертации

1. Получена математическая модель процесса спекания керамоматричных композитов на основе методов механики гетерогенных сред и термодинамики необратимых процессов, содержащая уравнение баланса числа пор по размерам (с учетом явлений уменьшения («залечивания») и коалесценции пор) и уравнение баланса числа зерен в композите (с учетом явления рекристаллизации зерен).

2. Для решения уравнения изменения плотности распределения пор и зерен по размерам разработаны «Z»-схема и зеркальная «Z»-схема, обеспечивающие второй порядок аппроксимации и по времени, и по размеру.

3. Определены оптимальные условия проведения искрового плазменного спекания на основе экспериментальных исследований и математического моделирования, обеспечивающие следующие свойства композитов:

-  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ -УНТ прочность на изгиб 998 МПа, коэффициент трещиностойкости  $7,3 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ , пористость 0,12 %;

-  $\text{SiC-MgAl}_2\text{O}_4$ -УНТ прочность на изгиб 515 МПа, коэффициент трещиностойкости  $7,2 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ , убыль массы 2,1 %, коэффициент теплопроводности 54 Вт/(мК);



- SiC-B убыль массы (жаростойкость)  $\sim 0,19$  %, микротвердость 26,4 ГПа, коэффициент трещиностойкости  $5,1 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ .

4. Для процесса искрового плазменного спекания композитов выявлены закономерности влияния: концентрации УНТ на пористость композита SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-УНТ, добавки бора на скорости изменения размеров пор и зерен композита SiC-B.

### **Теоретическая и практическая значимость диссертации**

Разработанные математические модели процесса измельчения порошков, многостадийного процесса искрового плазменного спекания, программно-алгоритмическое обеспечение моделирования объектов являются весомым вкладом в развитие способов, приемов, методологии исследования механических, тепловых и совмещенных процессов, в совершенствование их аппаратного оформления.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в следующем.

1. Создано программное обеспечение, состоящее из ряда модулей, для моделирования процесса измельчения исходных порошков и процесса искрового плазменного спекания (состоящего из двух или трех стадий, в зависимости от типа композита).

2. Определены оптимальные условия получения композитов: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-УНТ, SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-УНТ, SiC-B.

3. Предложена технологическая схема получения керамоматричного композита SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-УНТ с производительностью 600 т/год.

### **Обоснованность и достоверность научных положений, результатов и выводов диссертации**

Научные положения, результаты и выводы диссертационной работы Шаневой А.С. обоснованы квалифицированным проведением экспериментальных исследований изучаемых процессов, включая

современные методы и средства измерения свойств материалов и параметров процессов; обоснованием типа, структуры, начальных и граничных условий уравнений математических моделей.

Достоверность результатов подтверждается процедурой сравнения расчетных и экспериментальных данных по измельчению карбида кремния и искрового плазменного спекания композитов; согласованностью характеристик свойств полученных композитов с характеристиками мировых аналогов; свидетельством о государственной регистрации программы для ЭВМ №2021663707.

Материалы диссертации прошли апробацию на международных и всероссийских научных конференциях, отражены в 17 печатных работах, в том числе 8 статей в журналах, индексируемых в Web of Science и Scopus.

#### **Рекомендации по использованию результатов**

Практические и теоретические положения и результаты диссертационной работы рекомендуются к использованию в учебном процессе при подготовке магистров по направлениям «Энерго- и ресурсосберегающие процессы в химической технологии нефтехимии и биотехнологии», «Химическая технология» и др.

Математические модели, программные средства моделирования и результаты оптимизации рекомендуются к использованию в исследовательских организациях, занимающихся разработкой и проектированием производственных процессов получения керамоматричных композитов.

#### **Общая характеристика работы и соответствие паспорту специальности**

По тематике, методам исследования, предложенным новым научным положениям и результатам исследований диссертация соответствует



паспорту научной специальности 2.6.13 Процессы и аппараты химических технологий, включая следующие направления исследований:

«Способы, приемы, методология исследования химических, тепловых, массообменных и совмещенных процессов, совершенствование их аппаратного оформления»,

«Способы, приемы, методология исследования механических процессов ...»,

«Интеграция и оптимизация химико-технологических процессов и систем».

Автореферат отражает основное содержание диссертации, актуальность темы, новизну, практическую значимость и личный вклад автора в проведенное исследование.

### **Замечания и рекомендации по диссертации**

1. В литературном обзоре, при выборе объектов исследования, следовало бы более подробно остановиться на практическом применении каждого из предложенных составов композитов.

2. В диссертационной работе отсутствует обоснование содержания каждого из компонентов в составе композитов  $Al_2O_3-ZnO_2(Y_2O_3)$ -УНТ и  $SiC-MgH_2O_4$ -УНТ без содержания УКТ.

3. В диссертации (стр. 122-125 и стр. 150-151) формально, без изложения математической сущности, приведено описание гравитационного метода поиска параметров зависимости диаметра частиц при измельчении карбида кремния от поверхностной энергии материала и мощности на перемешивание.

Не приведено обоснование критерия оптимальности оценок параметров (4.9) и показателя адекватности (4.10); не указаны погрешности значений параметров  $b_0 \div P_{33}$  (Таблица 4.1).

4. При решении задачи оценки кинетических параметров процессов спекания так же не обоснован вид критерия оптимальности оценок, который, вообще

говоря, определяет свойства оценок (состоятельность, несмещенность, эффективность); в таблицах 4.14, 4.19, 4.26 не приведены погрешности значений параметров.

5. В тексте диссертации присутствуют грамматические ошибки (стр. 45, 118, 121, 163, 199), которые, очевидно, следует отнести к опечаткам.

В целом, указанные замечания носят частный характер и не влияют на положительную оценку диссертационной работы, выполненной диссертантом самостоятельно на хорошем научно-техническом уровне.

### **Заключение по диссертации**

Диссертационная работа Шаневой Анны Сергеевны на тему «Исследование, моделирование и оптимизация процессов получения нанокompозитов на основе бескислородных и кислородных матриц» представляет собой завершенную научно-квалификационную работу, в которой представлены научно-обоснованные технические и технологические разработки по моделированию и оптимизации аппаратурно-технологического оформления процессов получения керамоматричных композитов со значениями характеристик механических свойств на уровне мировых аналогов.

По содержанию диссертационной работы можно сформулировать следующие выводы:

1. Несмотря на вышеизложенные замечания, диссертационное исследование заслуживает общей положительной оценки.

2. Цель и задачи диссертации обусловлены потребностями практики и науки.

3. Поставленная цель диссертационного исследования достигнута, сформулированные задачи решены на высоком научно-техническом уровне.

4. Диссертация оформлена в соответствии с требованиями ГОСТ, автореферат и опубликованные работы отражают основное содержание диссертации и личный вклад автора в проведённое исследование.

5. По тематике, методам научного исследования, полученным научным результатам диссертация соответствует паспорту специальности 2.6.13 Процессы и аппараты химических технологий.

Диссертационная работа Шаневой А.С. на тему «Исследование, моделирование и оптимизация процессов получения нанокompозитов на основе бескислородных и кислородных матриц» соответствует требованиям Положения о порядке присуждения учёных степеней в ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева», утверждённого приказом ректора № 1523 от 17 сентября 2021 г., а её автор Шанева Анна Сергеевна заслуживает присуждения учёной степени кандидата технических наук по специальности 2.6.13 Процессы и аппараты химических технологий (технические науки).

Материалы диссертационной работы и настоящий отзыв рассмотрены, обсуждены и одобрены на расширенном совместном заседании кафедры процессов и аппаратов химической технологии и кафедры технической кибернетики и автоматики ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет» ( протокол № 8 от 22.05.2023 г.)

Заведующий кафедрой процессов  
и аппаратов химической технологии  
ИГХТУ, д.т.н., профессор



Липин А.Г.

Профессор кафедры технической  
кибернетики и автоматики ИГХТУ,  
д.т.н., профессор



Лабутин А.Н.



Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Ивановский государственный химико-  
технологический университет»

153000, г. Иваново, пр. Шереметевский, д. 7, тел.: +7(4932)32-92-41

E-mail: [rector@isuct.ru](mailto:rector@isuct.ru)