

## ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Федосовой Натальи Алексеевны  
«Разработка и математическое моделирование процесса получения керамоматричного композита, армированного углеродными нанотрубками», представленную на соискание учёной степени кандидата технических наук по специальности 05.17.08 «Процессы и аппараты химических технологий» и специальности 05.17.11 – «Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов»

Актуальность. Проведение исследовательских работ по получению прочных керамоматричных композитов является одним из наиболее востребованных на сегодняшний день направлений. Несомненная привлекательность керамических материалов по сравнению с металлами, заключается в устойчивости к воздействию высоких температур и низком коэффициенте термического расширения. Однако эти свойства сталкиваются с недостатками такими как хрупкость и сложность обработки.

Создание керамических композитов, армированных углеродными нанотрубками (УНТ), открывает новые возможности использования полезных свойств керамики для создания деталей, частей механизмов и конструкций, обладающих высокой прочностью и более низкой плотностью. Эти материалы способны выдерживать высокие механические нагрузки при повышенных температурах.

Облегченные и прочные конструкции из керамоматричных композитов способны повысить возможности существующих аппаратов, увеличить срок эксплуатации механизмов, и использовать их в более агрессивных средах. В связи с этим выбранное направление исследования обладает перспективностью и является актуальным.

### **Краткий анализ содержания диссертационной работы**

Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, и списка литературы. Объем диссертации составляет 270 страниц печатного текста. По теме диссертации соискателем опубликовано 24 печатные работы (в том числе 6 работ с изданиях, включенных в список ВАК).

Первая глава диссертации содержит постановку задачи исследований на основе обзора литературных источников по выбранному направлению. В этой главе представлена информация о составе и текущих возможностях

керамических композитов на основе корундовой матрицы, армированной УНТ. Приведены способы получения композита, механизмы упрочнения армирования керамической матрицы и пути решения задачи равномерного распределения УНТ в объеме композита. Отдельный раздел литературного анализа представляет существующие подходы и достижения в области математического описания и моделирования процесса спекания керамики. Особо необходимо отметить большой список и подробный анализ использования иностранной литературы.

Во второй главе диссертационной работы представлены результаты экспериментальных исследований, касающиеся получения композиционного материала на основе керамической матрицы оксида алюминия, модифицированной углеродными нанотрубками. В эксперименте использовались УНТ, полученные пиролизом двух типов газовых смесей (метан-водородной и пропан-бутановой), при этом содержание УНТ в композите варьировалось от 0 до 50 %об. Этапы получения композитного порошка, содержащего  $Al_2O_3$ -УНТ, включают в себя: - ультразвуковое диспергирование УНТ в дисперсионной жидкости, гомогенизацию полученной суспензии УНТ и порошка оксида алюминия, сушку и гранулирование.

При спекании в вакууме композитных заготовок  $Al_2O_3$ -УНТ (3-24 %об.) произведен поиск оптимального режима спекания по критериям: отсутствие пористости (пористость менее 1%) и минимальный рост кристаллов матрицы (размер кристаллов более 5 мкм). Последовательное использование 5-ти температурных режимов позволило выявить оптимальный температурный режим спекания композита с содержанием УНТ 3% об. Проведенное сравнение микроструктуры композитов при использовании УНТ различных типов позволило исключить из экспериментов УНТ, полученные пиролизом пропан-бутановой газовой смеси.

Искровое плазменное спекание композита  $Al_2O_3$ -УНТ (20-50 %об.) проведено в 9-ти температурных режимах. При анализе результатов спекания выявлено, что температура спекания  $1600^{\circ}C$  позволяет достичь беспористых структур при содержании УНТ в пределах 20-30%об.

Отдельный раздел второй главы посвящен определению механических свойств полученных композитов. Представленные данные по измерению предела прочности на изгиб и трещиностойкости в диссертационной работе можно сопоставить с результатами современных исследований. В оппонируемой работе прочность на изгиб увеличилась на 46% и 49%, а трещиностойкость на 31% для спекания в вакууме и на 105% для искрового плазменного спекания.

В работе диссертантом было предложено два пути моделирования процессов спекания керамического композита. В третьей главе диссертации для математического описания процесса спекания композита в вакууме соискатель использовал возможности нейросетевого аппарата. Использование нейронных сетей как инструмента моделирования обосновано сложностью и многопараметричностью описания процесса спекания. В результате анализа экспериментальной информации соискателем выбраны 6 входных и 5 выходных переменных. На основе этих переменных составлена исходная выборка из 18-ти примеров.

Полученный объем обучающих данных не позволяет эффективно использовать традиционные многослойные перцептроны, так как для указанного количества входов и выходов необходимо более сотни обучающих примеров. В этой связи задача построения нейронной сети для рассмотренного процесса решена путем создания нового подхода комбинирования однослойных перцептронов в перцептронные комплексы с учетом ограниченности и неполноты исходной информации. Использование однослойных перцептронов, входами в которые используется только часть входных переменных, позволяет не только сократить объем необходимой выборки, но и использовать неполную обучающую выборку.

Разработанный подход полностью удовлетворяет поставленной задаче создания математического описания процесса спекания в вакууме. Ошибка используемого нейросетевого комплекса по нормализованным значениям составила 2,8%, а проведенные численные исследования модели позволившие выявить зависимости между входными и выходными переменными (количество УНТ, скорость нагрева, общее время нагрева, пористость, предел прочности на изгиб) согласующиеся с экспериментом, позволяют говорить об эффективности

модели. Проведенная с помощью модели оптимизация выявила, что при оптимальном содержании УНТ в 5% об. предел прочности на изгиб достигает 497 МПа.

Математическое описание процесса искрового плазменного спекания композита с содержанием УНТ 20-50%об. разработано с применением теории механики гетерогенных сред. За основу модели выбрано описание изменения пористости композита во время спекания, введена функция изменения пор по размерам, составлено уравнение баланса. Для выявления зависимости скорости уменьшения диаметра пор от параметров процесса искрового плазменного спекания, проведен анализ параметров стадии нагрева и стадии температурной выдержки. На основе соотношений Л. Онзагера, определены движущие силы первой стадии спекания (темп нагрева) и второй стадии (разность между максимальной температурой и температурой изменения скорости усадки композита). Анализ зависимости феноменологических коэффициентов первой и второй стадии спекания от параметров спекания позволил учесть такие характеристики как содержание УНТ, размер пор и температуру в камере печи.

Для решения основного уравнения математической модели соискателем разработана абсолютно устойчивая схема разностной аппроксимации со вторым порядком аппроксимации по времени и вторым порядком аппроксимации по координате. Данная схема имеет явное преимущество над всеми существующими схемами и позволяет производить расчеты с большой точностью без ограничения на соотношение величин шагов по времени, и координате. Данный факт свидетельствует о том, что разработанная разностная схема может применяться для более широкого класса задач.

Применение новой абсолютно устойчивой разностной схемы позволили определить константы модели искрового плазменного спекания, и обеспечить ошибку модели 10,6%. А численные эксперименты позволили определить оптимальный режим искрового плазменного спекания композита  $Al_2O_3$ -УНТ, содержащего 20-50% об. УНТ. При этом определено, что температура спекания 1600 °С обеспечивает получение беспористого композита при содержании УНТ до 30%об. при скорости нагрева 383 °С/мин. Уменьшение скорости нагрева до

300 °С/мин и 200 °С/мин уменьшает возможное содержание УНТ до 20%об. и 15%об. соответственно.

В последней 5 главе приведены расчеты, которые позволяют приступить к построению технологической схемы получения композиционного материала в промышленном масштабе. В 5 главе проведен расчет материальных балансов и подбор технологического оборудования для получения композита  $Al_2O_3$ -УНТ (5%об. УНТ) спеканием в вакууме, и получением композита на основе технологии искрового плазменного спекания  $Al_2O_3$ -УНТ (30%об. УНТ). Расчет представлен для производственной мощности получения композита 600 тонн в год. Представленные расчеты позволяют произвести начальные оценки по производственным и материальным затратам при организации новых или переоборудования существующих линии производства композиционных материалов.

#### **Научная новизна**

В качестве научной новизны диссертационной работы следует отметить следующее:

На основе экспериментальных исследований получены беспористые композиты  $Al_2O_3$ -УНТ двумя методами - методом спекания в вакууме с содержанием УНТ 3% об., и методом искрового плазменного спекания композита содержанием УНТ 20-30% об. Величина предела прочности и трещиностойкости композитов превышает соответствующие мировые аналоги и для композитов, полученных спеканием в вакууме составляет соответственно 470 МПа и  $4,2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ , а для композитов, полученных при спекании в искровой плазме величина предела прочности и трещиностойкости составляет соответственно 640 МПа и  $7,2 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ .

Разработан новый способ комбинирования однослойных перцептронов с образованием перцептронных комплексов, которые позволяют производить построение математической модели процессов при малой и неполной обучающей выборке. Построение перцептронного комплекса, обеспечивающего ошибку моделирования по нормализованным величинам 2,3%. Комплекс позволяет проводить численные эксперименты по спеканию композитных прессовок  $Al_2O_3$ -УНТ в вакууме и выявить закономерности влияния

концентрации УНТ, времени температурного воздействия и скорости нагрева на пористость и предел прочности на изгиб.

Разработана математическая модель процесса искрового плазменного спекания, основой которой является описание изменения пористости прессовки. Ошибка разработанной модели составляет 10,6%. Модель позволяет проводить численные эксперименты по искровому плазменному спеканию композита  $Al_2O_3$ -УНТ по заданному содержанию УНТ и заданной скорости нагрева и температуре спекания.

Разработана новая разностная схема для решения дифференциальных уравнений описания массопереноса сплошных сред. Разностная схема является абсолютно устойчивой и имеет второй порядок аппроксимации по времени и второй порядок аппроксимации по координате. Она позволяет производить поиск решений математической модели искрового плазменного спекания без ограничений на соотношение между шагом по времени и шагом по координате.

### **Практическая значимость**

В качестве практической значимости рассматриваемой работы необходимо отметить следующее:

Определены оптимальные режимы спекания в вакууме для композита  $Al_2O_3$ -УНТ с содержанием УНТ 3%об и 5%об., и оптимальные режимы спекания в искровой плазме для композитов с содержанием УНТ 20, 30 и 50%об. Данные режимы позволяют получить композиты с пористостью менее 0,1% и размером зерна 3-4 мкм.

Разработанная абсолютно устойчивая разностная схема со вторым порядком аппроксимации по времени и координате может быть применена для решения дифференциальных уравнений широкого круга задач массопереноса в сплошных средах.

Проведенные расчеты технологической схемы производства композита  $Al_2O_3$ -УНТ могут быть использованы для подготовки к организации промышленного производства, в том числе для переоборудования уже существующих линий получения корундовой керамики.

### **Достоверность и обоснованность результатов**

Большой объем проведенных экспериментальных исследований и численных экспериментов обеспечивает достоверность и обоснованность результатов работы. Математические модели процессов спекания в вакууме и искровой плазме разработаны на основе уже существующих и зарекомендовавших себя подходов. Согласованность данных экспериментальных исследований и численного моделирования также обеспечивает проверку достоверности получаемых результатов.

### **Рекомендации по практическому использованию результатов работы**

Результаты диссертационной работы могут быть использованы для продолжения экспериментальных работ по спеканию в вакууме и искровому плазменному спеканию композитов  $Al_2O_3$ -УНТ. Результаты моделирования и оптимизации условий спекания позволяют сократить объем дальнейших экспериментальных исследований и подсказать их направление.

Рекомендуется так же провести апробацию новой схемы разностной аппроксимации для решения уравнений массопереноса смежных со спеканием процессов.

### **Замечания по работе**

1) Стоит отметить некоторую неполноту экспериментальных исследований. При исследовании диспергирования УНТ не использованы технические средства определения размеров пучков УНТ после диспергирования (например, оптическая и сканирующая электронная микроскопия или сканирующая зондовая микроскопия), а использовано исключительно визуальное наблюдение.

2) При описании искрового плазменного спекания нет информации о среде спекания и параметрах импульсного воздействия на композитный порошок (сила тока, частота импульсов).

3) При определении выходных параметров нейросетевой модели не учитывается размер кристаллов матрицы корунда. При этом при экспериментальных исследованиях данный параметр присутствует и оказывает влияние на величину предела прочности на изгиб.

4) Нет обоснования того, что в проведенных исследованиях композита в качестве входных параметров выбрана температура выдержки, а при построении

модели процесса спекания, входным параметром, характеризующим режим нагрева спекаемого композита, принята мощность нагревателя.

5) Некорректно использован термин «озвучивание». В технической литературе обычно используют в таких случаях «воздействие». Тогда фразу «диспергирование УНТ ультразвуковым озвучиванием» можно заменить как «диспергирование УНТ ультразвуковым воздействием».

6) Непонятна первая графа «Режим» таблицы 2.21. в диссертационной работе, которая предусматривает два температурных режима и 5 различных вариантов процентного содержания УНТ. Непонятно какая температура выдержки, соответствует какому процентному содержанию УНТ в композите. Например, в первой строке табл. 2.21 диссертации в графе режим №2: приведено две выдержки по 2 часа при температуре 1550°C и 1780°C с различным значением содержания УНТ, которое изменяется в 5 вариантах от 0 до 24 % об. Аналогично и в последующих строках этой таблицы, а также автореферате таблица 2.

Указанные замечания не снижают положительную оценку работы. Основные положения и выводы диссертационной работы оригинальны, являются результатом самостоятельной научно-исследовательской работы автора 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 керамического порошка  $Al_2O_3$ -УНТ, методов исследования свойств композиционных материалов. Проведенное математическое моделирование двух способов спекания соответствует поставленным в работе задачам определения оптимальных условий спекания керамоматричного композита  $Al_2O_3$ -УНТ.

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



Диссертационная работа Н.А. Федосовой соответствует паспорту специальности научных работников 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов. В качестве объекта исследования рассматриваются неметаллические материалы (оксиды); по особенностям технологии, строению и функциональному назначению – композиционные керамические материалы, наноконпозиционные материалы.

По области исследования: «1.2. Керамические и огнеупорные материалы и изделия на их основе. Получение исходных материалов, в том числе порошков с требуемой структурой (химическим и фазовым составом, формой частиц, размером, распределением по размеру); смешивание компонентов; формование заготовок; процессы обжига и спекания; послеобжиговая обработка для придания требуемых свойств»; «Композиционные материалы на основе силикатных и тугоплавких неметаллических материалов, в том числе в сочетании с металлами и органическими высокомолекулярными соединениями. Получение исходных материалов; смешение компонентов; формирование структуры на стадии изготовления заготовок и их последующего упрочнения; обработка материалов и изделий для придания требуемых свойств»

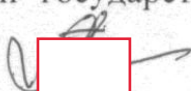
Диссертационная работа Н.А. Федосовой соответствует паспорту специальности научных работников 05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий. По формуле специальности: «Процессы и аппараты химических технологий – интегрированная научная дисциплина, сформированная из отдельных областей знаний, содержание 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)». По области исследования: «Методы изучения, расчета, интенсификации, оптимизации и разработки (создания) механических процессов подготовки сырья: процессы распределения твердых веществ, процессы формования, процессы смешения веществ», «Фундаментальные разработки в изучении явлений переноса энергии и массы в технологических аппаратах».

Считаю, что диссертационная работа заслуживает высокой оценки и полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о присуждении ученых

степеней» (утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24 сентября 2013 г. № 842), предъявляемым к диссертационным работам на соискание ученой степени кандидата технических наук, а ее автор, Н.А. Федосова, заслуживает присуждения ему степени кандидата технических наук по специальности 05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий и специальности 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов.

Официальный оппонент

Доктор технических наук, профессор кафедры технологии стекла и керамики  
ФГБОУ ВПО «Белгородский государственный технологический университет  
имени В.Г. Шухова»



Беседин Павел Васильевич

«14» июня 2016 г.

Подпись Беседина П.В. удостоверяю

Проректор по научной работе,

д.т.н., профессор ФГБОУ ВПО

«Белгородский государственный

технологический университет имени В.Г. Шухова

Е.И. Евтушенко

Контактная информация:

308012, г. Белгород, ул. Костюкова, д. 46.

БГТУ им. В.Г. Шухова

Тел. 89192876548

E-mail: pvbesedin@yandex.ru

