

на правах рукописи



Федосова Наталья Алексеевна

**РАЗРАБОТКА И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ
МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ
КЕРАМОМАТРИЧНОГО КОМПОЗИТА,
АРМИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ
НАНОТРУБКАМИ**

05.17.08 – Процессы и аппараты химических технологий

05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Москва 2016

Работа выполнена на кафедре информационных компьютерных технологий ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университета имени Д.И. Менделеева»

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор
Кольцова Элеонора Моисеевна, заведующий кафедрой информационных компьютерных технологий ФГБОУ ВО «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева»

Официальные оппоненты: доктор технических наук, профессор
Беседин Павел Васильевич, профессор кафедры технологии стекла и керамики ФГБОУ ВО «Белгородский государственный технологический университет имени В.Г. Шухова»,
кандидат технических наук
Бендовский Евгений Борисович, научный сотрудник химического факультета ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

Ведущая организация: **Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт механики имени Р.Р. Мавлютова Уфимского научного центра Российской академии наук**

Защита состоится «30» июня 2016 г. в 11:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.204.03 при РХТУ им. Д.И. Менделеева (125047 г. Москва, Миусская пл., д. 9) в конференц-зале университета (ауд. 443).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре РХТУ им. Д.И. Менделеева и на сайте <http://diss.muctr.ru>

Автореферат диссертации разослан «__» мая 2016 г.

Ученый секретарь

диссертационного совета Д 212.204.03

Женса А.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Развитие новых технологий требует наличия конструкционных материалов, способных работать при высоких температурах, обладающих высокой прочностью, твердостью, стойкостью к термоудару, трещиностойкостью, низким коэффициентом трения. Такие материалы находят применение в авиационной и космической технике, химическом машиностроении, в создании индивидуальной бронезащиты и др.

Высокая термическая и химическая стойкость керамики позволяет использовать ее для изготовления деталей и частей механизмов, подвергающихся воздействию высоких температур и вступающих в контакт с агрессивными, химически активными средами. Твердость и низкая плотность керамических материалов позволяет использовать их для конструкционного назначения. Основным недостатком керамических материалов является их чрезвычайная хрупкость, низкие показатели трещиностойкости, прочности и ненадежность при использовании в условиях ударных нагрузок. Задача улучшения механических и эксплуатационных свойств керамики за счет повышения ее прочности и трещиностойкости является наиболее актуальной на сегодняшний день. Возможность получения надежных и долговечных конструкций достигается путем создания керамических композиционных материалов (армированных углеродными нанотрубками (УНТ)), одними из которых являются композиты на основе матрицы оксида алюминия. Сочетание корундовой матрицы с углеродными нанотрубками (УНТ) способно значительно увеличивать прочностные показатели композита Al_2O_3 -УНТ, а его производство может достичь больших объемов за счет переоборудования уже существующих линий получения деталей из неармированного оксида алюминия.

Работа выполнялась в рамках гранта Российского Научного Фонда, проект № 14-19-00522 "Разработка новых конструкционных керамоматричных композитов на основе оксидов, армированных углеродными нанотрубками".

Целью работы является определение оптимальных условий получения керамоматричного композита Al_2O_3 -УНТ с заданными свойствами:

- для композита, полученного спеканием в вакууме: пористость $< 0,1 \%$, прочность на изгиб > 450 МПа, микротвердость > 20 ГПа, трещиностойкость > 4 МПа·м^{1/2};
- для композита, полученного искровым плазменным спеканием: пористость $< 0,1 \%$, прочность на изгиб > 550 МПа, микротвердость > 19 ГПа, трещиностойкость > 6 МПа·м^{1/2}.

Для достижения поставленной цели должны быть решены следующие задачи:

- проведение экспериментальных и аналитических исследований:
 - исследования механических процессов подготовки композитного порошка Al_2O_3 -УНТ (диспергирование, смешение, сушка, формование);
 - исследования процесса спекания порошка композита Al_2O_3 -УНТ (3-20 %об. УНТ) методом спекания в вакууме;
 - исследования процесса искрового плазменного спекания (ИПС) для порошка композита Al_2O_3 -УНТ (20-50 %об. УНТ);
 - определение физико-механических свойств полученных керамоматричных композитов, армированных УНТ;
- построение математической модели процесса получения керамического композита Al_2O_3 -УНТ (3-20 %об. УНТ) в вакууме на основе нейросетевого подхода;
- проведение вычислительного эксперимента и определение оптимальных условий спекания в вакууме для керамического композита Al_2O_3 -УНТ (3-20 %об. УНТ);
- построение математической модели процесса ИПС керамического композита Al_2O_3 -УНТ (20–50 %об. УНТ) на основе аппарата механики гетерогенных сред;
- проведение вычислительного эксперимента и определение оптимальных условий ИПС для керамического композита Al_2O_3 -УНТ (20-50 %об. УНТ);
- построение технологической схемы получения керамоматричного композита Al_2O_3 -УНТ с производительностью 600 тонн в год.

Научная новизна. На основе экспериментальных исследований и математического моделирования с использованием нейросетевого подхода определены оптимальные условия спекания композита Al_2O_3 -УНТ (3-5 %об. УНТ) в вакууме, обеспечивающие свойства: пористость $< 0,1 \%$, прочность на изгиб > 490 МПа, микротвердость > 19 ГПа, трещиностойкость > 4 МПа·м^{1/2}.

На основе экспериментальных исследований и математического моделирования с использованием аппарата механики гетерогенных сред определены оптимальные условия ИПС для композита Al_2O_3 -УНТ (20-50 %об. УНТ), обеспечивающие свойства: пористость $< 0,1 \%$, прочность на изгиб – (550-630) МПа, микротвердость – (19,4-19,6) ГПа, трещиностойкость – (6,2-7,2) МПа·м^{1/2}.

На основе нейросетевого подхода разработана математическая модель описания

процесса получения композита Al_2O_3 -УНТ (3-20 %об. УНТ) в вакууме.

Разработан способ комбинирования однослойных перцептронов в нейросетевые комплексы, позволяющий использовать малую и неполную обучающую выборку.

На основе аппарата механики гетерогенных сред разработана математическая модель ИПС для композита Al_2O_3 -УНТ (20-50 %об. УНТ), описывающая массоперенос в порах.

Для решения уравнения математической модели изменения пор по размерам в процессе ИПС впервые разработана неявная абсолютно устойчивая разностная схема «Z-схема» со вторым порядком аппроксимации по времени и координате.

Для спекания в вакууме композита Al_2O_3 -УНТ (3-20 %об. УНТ) выявлены закономерности влияния доли УНТ на пористость, прочность на изгиб, трещиностойкость.

Для процесса ИПС керамического композита Al_2O_3 -УНТ (20-50 %об. УНТ) выявлены закономерности влияния доли УНТ на пористость, прочность на изгиб, трещиностойкость.

Практическая ценность. Разработана математическая модель и нейросетевой программный комплекс для прогнозирования свойств керамического композита Al_2O_3 -УНТ (3-20 %об. УНТ), полученного спеканием в вакууме.

Разработана математическая модель и программный комплекс для прогнозирования свойств керамического композита Al_2O_3 -УНТ (20-50 %об. УНТ) для процесса ИПС.

Определены оптимальные режимы получения керамоматричного композита Al_2O_3 -УНТ (3-5 %об. УНТ) путем спекания в вакууме.

Определены оптимальные режимы получения керамоматричного композита Al_2O_3 -УНТ (20-50 %об. УНТ) методом ИПС.

Разработана технологическая схема по получению керамоматричного композита Al_2O_3 -УНТ (5 %об. УНТ) методом спекания в вакууме с производительностью 600 тонн в год.

Разработана технологическая схема по получению керамоматричного композита Al_2O_3 -УНТ (30 %об. УНТ) с использованием ИПС с производительностью 600 тонн в год.

Полученный керамоматричный композит Al_2O_3 -УНТ (3-50 %об. УНТ) может быть использован в качестве конструкционного материала, для изготовления легких и прочных деталей в авиационной и космической промышленности, в качестве бронематериалов.

Достоверность результатов обеспечивается значительным объемом экспериментальных данных, применением современных аналитических методов, корректным использованием методов математического моделирования, проверкой адекватности

разработанных математических моделей на результатах экспериментальных исследований.

Апробация работы. Основные положения диссертационной работы были представлены на VIII Европейской конференции в химической технологии «ЕССЕ», Берлин, 2011 г.; 11-й Всероссийской с международным участием конференции-школе «Материалы нано-, микро- и оптоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение», Саранск, 2012 г.; XXVI Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2012», Москва, 2012 г.; XXVIII Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2014», Москва, 2014 г.; II Всероссийской научной интернет-конференции с международным участием "Нанотехнология в теории и практике", Казань, 2014 г.; VI Международной конференции РХО им. Д.И. Менделеева, Москва, 2014 г.; Международной конференции «Functional Materials and Nanotechnologies», Вильнюс, 2015 г.; 15-й Международной научно-технической конференции «Нанотехнологии функциональных материалов (НФМ'15)», Санкт-Петербург, 2015 г.; XIX Международной конференции молодых ученых по химии и химической технологии «МКХТ-2015», Москва, 2015 г.

Личный вклад автора. Автор проводил экспериментальные исследования по получению композитного порошка Al_2O_3 -УНТ (0-50 %об.), спеканию в вакууме, ИПС, определял физико-механические свойства полученных образцов композита. Автор принимал участие в создании математической модели (на основе нейросетевого подхода) и в разработке программного модуля для расчета процесса спекания композитного порошка Al_2O_3 -УНТ (3-20 %об. УНТ) в вакууме. Автор является разработчиком математической модели процесса ИПС композитного порошка Al_2O_3 -УНТ (20-50 %об. УНТ). Автор принимал участие в разработке новой абсолютно устойчивой разностной схемы со вторым порядком аппроксимации по времени и координате. Автором были написаны алгоритмы и программы для расчетов, произведены все вычисления, интерпретированы и представлены полученные данные, сформулированы выводы, подготовлены материалы для публикации.

На защиту выносятся:

- экспериментальные исследования процесса получения композита Al_2O_3 -УНТ;
- нейросетевая математическая модель процесса спекания композита Al_2O_3 -УНТ в вакууме, реализованная с помощью многоуровневого перцептронного комплекса: зависимости свойств композита от режима спекания и количества УНТ, результаты оптимизации

- входных параметров для получения беспористого композита с высокой прочностью;
- математическая модель процесса ИПС композита Al_2O_3 -УНТ, в основе которой лежит уравнение изменения пористости порошковой прессовки: зависимости пористости композита от режима спекания и количества УНТ, результаты оптимизации режима спекания и количества УНТ для получения беспористого композита;
 - разработанная неявная абсолютно устойчивая разностная схема со вторым порядком аппроксимации по времени и координате для решения уравнения изменения пор по размерам композитного материала в процессе ИПС;
 - оптимальные режимы спекания в вакууме Al_2O_3 -УНТ (3-5 %об. УНТ) и ИПС Al_2O_3 -УНТ (20-50 %об. УНТ) для получения композитов с заданными свойствами;
 - технологические схемы получения керамоматричного композита, армированного УНТ, производительностью 600 тонн в год.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 21 печатная работа, в том числе 6 работ в ведущих рецензируемых журналах, определенных Высшей аттестационной комиссией, 1 патент и 1 авторское свидетельство о регистрации программы для ЭВМ.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, заключения и списка литературы из 182 наименований. Общий объем составляет 270 страниц печатного текста, включая 49 таблиц и 90 рисунков.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении отражена и обоснована актуальность поставленной задачи.

В первой главе проведен анализ научно-технической литературы. Рассмотрены виды и применение композиционных керамических и материалов на основе оксида алюминия, описаны механизмы армирования различным типом частиц. Приведено описание и свойства углеродных нанотрубок, рассмотрены методы получения их однородной дисперсии. Приведен обзор методов гомогенного распределения компонентов композитного порошка Al_2O_3 -УНТ, и способов спекания керамики. Проанализированы существующие подходы к моделированию процессов спекания керамических материалов.

Во второй главе описываются экспериментальные исследования по получению керамоматричного композита Al_2O_3 -УНТ (3-50 %об. УНТ). Для синтеза композитного порошка Al_2O_3 -УНТ использовался промышленный глинозем марки ГЛМК (размер зерна 3-4 мкм) и два типа УНТ (УНТ, полученные пиролизом метан-водородной смеси (УНТ 1-го

типа) и из пропан-бутановой смеси (УНТ 2-го типа)). Свойства используемых УНТ представлены в табл. 1, общий вид структуры – на рис. 1(а) и (б) соответственно.

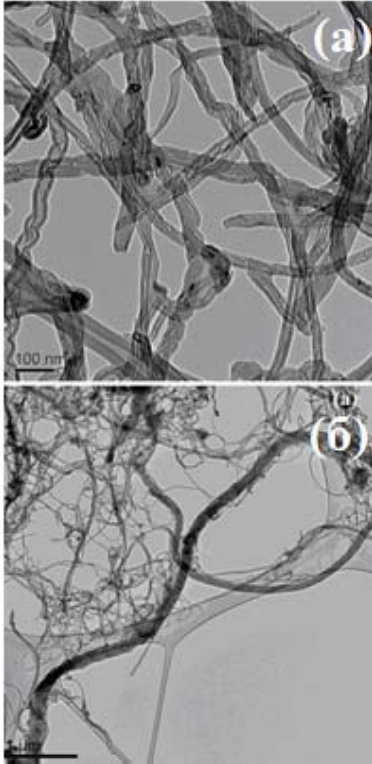


Рис. 1. Изображения УНТ.

Таблица 1.

Свойства УНТ 1-го и 2-го типа.

Характеристика	Значение	
	1й тип УНТ	2й тип УНТ
Длина, мкм	20-25	18-32
Количество слоев	5-18	20-90
Внешний диаметр, нм	5-40	20-200
Внутренний диаметр, нм	3-10	12-32
Удельная поверхность, м ² /г	108	216
Общий удельный объем пор, см ³ /г	1,6	3,9
Удельный объем мезопор, см ³ /г	1,59	3,89
Объем микропор, см ³ /г	0,049	0,093
Преобладающий диаметр мезопор, нм	2,3	2,3 и 11
Зольность, %	4,2	5,6

Процесс получения керамического композита Al₂O₃-УНТ условно разделен на два этапа: получение композитного порошка и спекание композитного порошка (рис. 2).

Для проведения диспергирования УНТ ультразвуковым озвучиванием использовали водные растворы (1 %) поливинилового (ПВС), изопропилового и этилового спирта, а также водный раствор (1 %) диметилформамида (ДМФА). В результате исследований установлено, что длительную дисперсию УНТ (более 24 часов) обеспечивают водные растворы ПВС и ДМФА. Найдены: соотношение между объемом УНТ и объемом диспергирующей жидкости как 1 : 5, продолжительность диспергирования – 1 час при частоте ультразвука 22 кГц.

Гомогенизация суспензии УНТ и порошка оксида алюминия осуществлялась в мельнице планетарного типа в течение 20 минут. Сушку композитной суспензии производили с помощью нагрева инфракрасным излучением до 80-85 °С при



Рис. 2. Стадии получения композита Al₂O₃-УНТ.

непрерывном перемешивании. Остаточная влажность полученного композитного порошка Al_2O_3 -УНТ составила 5-8%.

Формование композитных заготовок для последующего спекания в вакууме осуществлялось полусухим прессованием при давлении 100 МПа. В ходе прессования выявлена неэффективность использования ДМФА в качестве технологической связки. Дальнейшие исследования проведены с использованием исключительно ПВС.

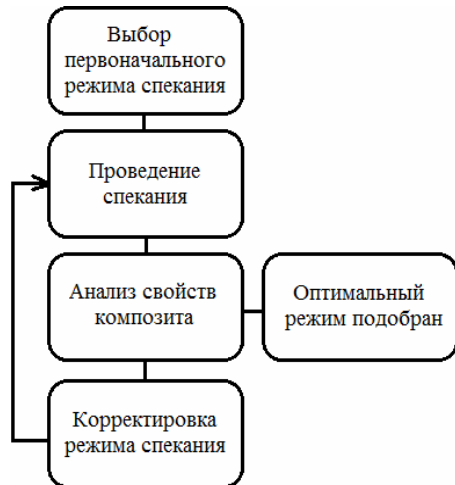


Рис. 3. Алгоритм подбора оптимального режима спекания в вакууме.

Заготовки композита Al_2O_3 -УНТ (0-20 %об. УНТ) спекали в вакууме 10^{-3} мм рт.ст. Поиск оптимального режима спекания проводили согласно схеме, представленной на рис. 3. Критерием оптимальности режима выступало: отсутствие открытой и закрытой пористости в материале (пористость < 0,1%), отсутствие роста кристаллов матрицы (не более 3-5 мкм).

В процессе экспериментов по спеканию в вакууме выявлено негативное влияние УНТ 2-го типа на структуру получаемого композита (рис 4). Сильный рост отдельных кристаллов матрицы корунда (до 20 мкм при среднем размере 4-5 мкм) для композита Al_2O_3 -УНТ (3%об. УНТ 2-го типа) объясняется значительным разбросом по диаметрам (20-200 нм) и высоким содержанием мезопор (в 2 раза больше, чем у УНТ 1-го типа) для данного типа УНТ. Дальнейшие исследования проведены с использованием только 1-го типа УНТ.

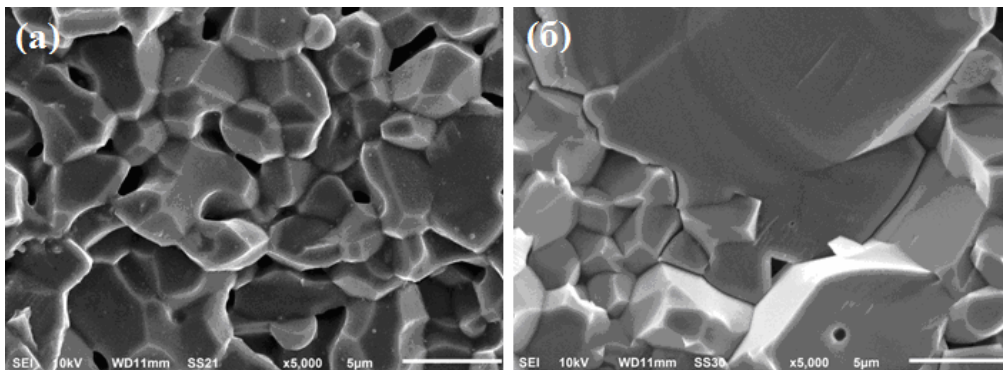


Рис. 4. Структура композита Al_2O_3 -УНТ (3 %об.): (а) – с УНТ 1-го типа, (б) – с УНТ 2-го типа.

Приведены исследования влияния пористости, размера кристаллов матрицы и количества УНТ на механические свойства керамоматричного композита, спеченного в вакууме: прочность на изгиб, микротвердость, трещиностойкость (табл. 2).

Таблица 2.

Свойства композита Al_2O_3 -УНТ, полученного спеканием в вакууме 10^{-3} мм рт.ст.

Режим	УНТ, %об.	Размер кристаллов, мкм	Пористость, %	Прочность на изгиб, МПа	Микротвердость, ГПа
Выдержка 1750 °С – 2 ч	0	30-35	< 0,1	---	---
	3	60-65	< 0,1	---	---
Выдержки : 1550 °С – 2 ч 1780 °С – 2 ч	0	35-40	< 0,1	246,9 ± 9,2	20,1
	3	40-60	0,1	283,1 ± 5,5	19,9
	9	65-80	0,12	309,3 ± 3,1	19,9
	15	80-100	0,11	318,6 ± 5,0	19,8
	24	4-5	24,67	115,5 ± 8,4	14,6
Выдержки: 1550 °С – 2 ч 1700 °С – 3 ч	0	4-5	< 0,1	321,1 ± 5,7	20,2
	3	8-9	< 0,1	367,1 ± 3,9	19,9
	9	15-20	0,17	315,2 ± 7,7	19,8
	15	7-9	6,15	204,0 ± 9,1	16,2
	24	4-5	29,84	110,0 ± 11,9	13,5
Выдержки: 1470 °С – 3 ч 1700 °С – 2 ч	0	4-5	0,23	302,9 ± 10,1	19,9
	3	4-6	1,52	341,9 ± 14,4	19,8
	9	5-7	2,14	291,5 ± 19,3	19,7
Выдержки : 1470 °С – 3 ч 1700 °С – 4 ч	0	5-8	< 0,1	315,5 ± 11,6	20,2
	3	3-5	< 0,1	470,4 ± 5,2	20,2
	9	4-6	0,45	408,9 ± 3,7	19,6

Проведенный анализ характеристики прочности на изгиб (табл. 2) выявил сильную зависимость величины прочности на изгиб от пористости композита и количества УНТ, зависимость прочности на изгиб от размера кристаллов матрицы менее выражена. Для композита с содержанием УНТ 3 %об. прочность на изгиб достигает значения 470 МПа, что в 1,5 раза выше, чем прочность на изгиб неармированного оксида алюминия (321 МПа). Показано, что величина микротвердости не зависит от количества УНТ, а зависит только от пористости композита и для образцов 3 %об. УНТ составляет 20,2 ГПа. Трещиностойкость увеличивается с увеличением содержания УНТ. При содержании УНТ 3 %об. она составляет $4,21 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, что на 31,6 % выше по сравнению с неармированной матрицей корунда.

По итогам экспериментов выявлены: оптимальный режим спекания в вакууме для оксида алюминия без УНТ (выдержка 2 часа при 1550 °С и выдержка 3 часа при 1700 °С) и оптимальный режим спекания в вакууме для композита Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 1-го типа 3 %об. (выдержка 3 часа при 1470 °С и выдержка 4 часа при 1700 °С).

Во второй части главы 2 приведены результаты экспериментальных исследований по получению композита Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 20-50%об. методом искрового плазменного спекания (ИПС). При поиске оптимального режима ИПС температуру спекания

композитных прессовок варьировали от 1500 °С до 1600 °С, скорость нагрева изменяли от 200 °С/мин до 383 °С/мин. Выдержка при температуре спекания выбрана как 3 минуты. В табл. 3 представлены режимы ИПС и свойства полученных композитов.

Таблица 3.
Режим спекания и свойства композитов Al_2O_3 -УНТ, полученных методом ИПС.

УНТ, %об.	Скорость нагрева, °С/мин	Температура спекания, °С	Пористость, %	Прочность на изгиб, МПа	Микротвердость, ГПа	Трещиностойкость, МПа·м ^{1/2}
50	350	1500	3,05	580 ± 5,0	17,9	5,9
50	367	1550	0,26	640 ± 5,0	19,3	6,9
50	383	1600	0,20	630 ± 5,0	19,4	7,2
30	200	1500	10,33	250 ± 5,0	16,5	4,5
30	200	1550	3,21	470 ± 5,0	18,6	5,1
30	200	1600	< 0,1	550 ± 5,0	19,6	6,9
20	300	1500	5,78	390 ± 5,0	17,3	4,6
20	300	1550	2,12	430 ± 5,0	18,1	4,8
20	300	1600	< 0,1	520 ± 5,0	19,6	6,2
0	300	1500	6,98	380 ± 5,0	19,2	2,4
0	367	1550	0,11	410 ± 5,0	20,7	2,9
0	200	1600	< 0,1	430 ± 5,0	21,1	3,5

По результатам ИПС выявлено, что для достижения нулевой открытой пористости образца необходимо использовать температуру спекания в 1600 °С. Установлено влияние скорости нагрева на пористость композита: чем выше скорость нагрева, тем менее пористой получается конечная структура. Сделан вывод, что для достижения оптимальных результатов необходимо выбирать режим с высокой скоростью нагрева (от 200 °С/мин и выше) и температурой спекания от 1600 °С.

Микроструктура полученного композита представляет собой чрезвычайно плотную структуру кристаллов корунда, обрамленных углеродными нанотрубками рис. 5. Размер кристаллов (3-4 мкм) не превышает исходного размера зерна матрицы корунда.

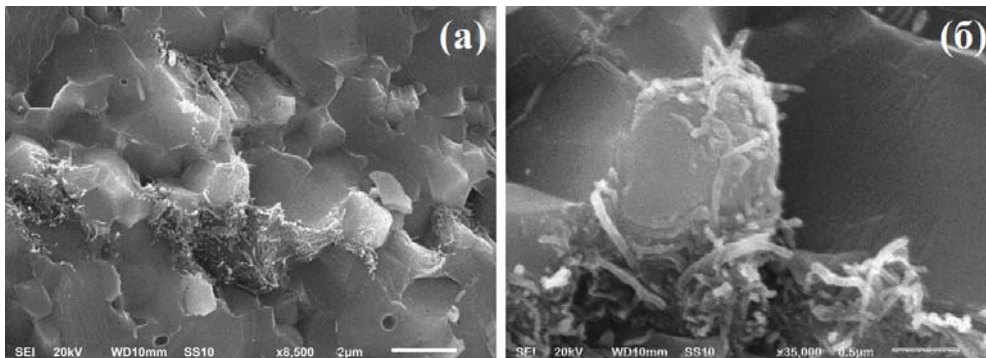


Рис. 5. Структура композита Al_2O_3 -УНТ (20-50 %об.), полученного методом ИПС, на примере (а) – композита Al_2O_3 -УНТ (50 %об.) и (б) – композита Al_2O_3 -УНТ (20 %об.).

Прочность на изгиб для беспористого композита Al_2O_3 -УНТ с увеличением содержания УНТ от 20 до 50 %об. увеличивается от 520 МПа до 630 МПа. Микротвердость беспористых композитов с содержанием 20-50 %об. находится в интервале 19,4-19,6 ГПа. Трещиностойкость увеличивается с увеличением объемного содержания УНТ и достигает значения $7,2 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, что в 2 раза выше значения трещиностойкости корунда без УНТ.

В третьей главе описывается нейросетевая математическая модель процесса спекания композита Al_2O_3 -УНТ (3-20 %об. УНТ) в вакууме. В качестве входных переменных модели выбраны: доля УНТ, интервал увеличения мощности нагрева на 1 кВт, общее время нагрева, количество выдержек, общее время выдержек; в качестве выходных переменных – линейная усадка, водопоглощение, пористость, плотность. Обучающая выборка составлена из 10 полных и 8 неполных примеров. Приведено описание разработанной нейросетевой модели, представляющей собой перцептронный комплекс, состоящий из нескольких однослойных перцептронов, объединенных в слои по одному или несколько перцептронов в каждом. По результатам сравнения предложенного нейросетевого подхода с использованием обычных многослойных перцептронов выявлено значительное уменьшение необходимого количества обучающих примеров (на 75-95 %). Задача использования неполной обучающей выборки решена за счет разбиения исходной обучающей выборки на подвыборки. Вид используемого перцептронного комплекса представлен на рис. 6.

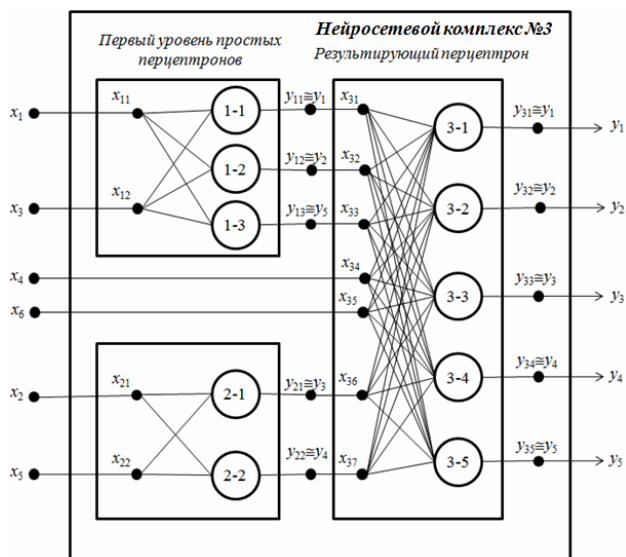


Рис. 6. Перцептронный комплекс.

Входные параметры комплекса:

- x_1 – доля УНТ;
- x_2 – мощность нагрева;
- x_3 – время нагрева;
- x_4 – время промежуточных выдержек,
- x_5 – интервал повышения температуры;
- x_6 – количество промежуточных выдержек.

Выходные параметры комплекса:

- y_1 – водопоглощение;
- y_2 – линейная усадка;
- y_3 – пористость;
- y_4 – плотность;
- y_5 – прочность на изгиб.

В процессе моделирования рассмотрено 4 вида архитектуры перцептронных комплексов. Каждый из вариантов комплекса был оптимизирован по критерию минимума ошибки сети по обучающей выборке:

$$E_{об} = \sqrt{\frac{1}{LN} \sum_{k=1}^L \sum_{j=1}^N (y_j^k - y_{эмj}^k)^2} \quad (1)$$

где L – размер обучающей выборки, N – количество выходных параметров, y – расчетное значение выходного параметра, $y_{эм}$ – эталонное значение выходного параметра.

В результате сравнения оптимизированных вариантов перцептронных комплексов между собой выбрана архитектура с наименьшей ошибкой по обучающей выборке (рис.6). Общая ошибка сети (по нормализованным значениям обучающей выборки) составила 0,028.

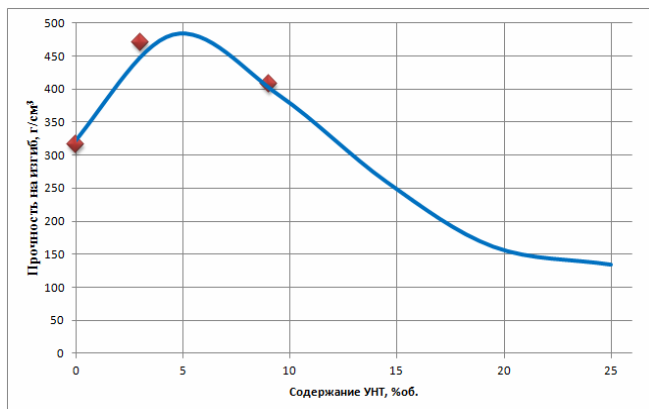


Рис. 7. Результаты моделирования с использованием перцептронного комплекса.

С помощью перцептронного комплекса (рис. 7) проведено численное исследование процесса спекания композита Al_2O_3 -УНТ в вакууме. Выявлены зависимости открытой пористости, водопоглощения, плотности и прочности на изгиб от объемной доли УНТ, общего времени нагрева порошковой прессовки и общего времени температурных выдержек.

Анализ результатов вычислительного эксперимента по влиянию содержания УНТ на пористость композита и режимы спекания определил оптимальное содержание УНТ – 5 %об. и режим спекания, обеспечивающий прочность на изгиб 497,3 МПа.

Четвертая глава посвящена разработке математической модели ИПС для композита Al_2O_3 -УНТ (20-50 %об. УНТ) с использованием аппарата механики гетерогенных сред. Основное уравнение математической модели описывает изменение пористости порошковой прессовки во время процесса спекания и имеет вид:

$$\frac{\partial f}{\partial t} - \frac{\partial(\eta \cdot f)}{\partial l} = 0 \quad t \in [0; t_{max}]; \quad l \in [0; L_{max}], \quad (2)$$

где f – функция распределения пор по диаметрам, t – время процесса, η – скорость изменения размера поры, l – диаметр поры.

Произведен анализ 1-й и 2-й стадии ИПС (стадии нагрева и стадии температурной выдержки). Для первой стадии ИПС движущая сила процесса определена как темп нагрева порошковой прессовки $\frac{\Delta T}{\Delta t}$, для второй стадии спекания – разность температуры спекания

T_{max} и температуры изменения скорости усадки $T_{усадки}$. Выведены следующие соотношения:

$$\eta_1 = k_1 \left(\frac{\Delta T}{\Delta t} \right)^{m_1}, \quad \begin{cases} k_1 = a_1 + b_1 \sqrt{l^3} + c_1 T \\ a_1 = a_{10} + b_{10} C_{y_{um}} + c_{10} C_{y_{um}}^2 \end{cases} \quad (3)$$

$$\eta_2 = k_2 (T_{\max} - T_{\text{усадки}})^{m_2}, \quad \begin{cases} k_2 = a_2 + b_2 \sqrt{l^3} \\ a_2 = a_{20} + b_{20} C_{y_{um}} + c_{20} C_{y_{um}}^2 \end{cases} \quad (4)$$

где η_1 и η_2 – скорость уменьшения размера поры на 1-й и 2-й стадии спекания; k_1 и k_2 – феноменологические коэффициенты, учитывающие зависимость скорости уменьшения поры от количества УНТ $C_{y_{um}}$ (параметры a_1 и a_2), текущего размера поры l и текущей температуры камеры печи T ; m_1 и m_2 – константы, характеризующие степень отклонения системы от равновесия для 1-й и 2-й стадии спекания соответственно.

За начальное условие математической модели принято исходное распределение пор по размерам согласно закону нормального распределения, правым граничным условием определено отсутствие пор максимального диаметра:

$$f(t=0, l) = f^0(l) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(l-\mu)^2}{2\sigma^2}}, \quad f(t, l = L_{\max}) = 0 \quad (5)$$

где σ – среднеквадратичное отклонение распределения, μ – средний диаметр пор.

Расчетное значение пористости вычислялось согласно формулам:

$$V_{\text{пор}} = \int_0^{L_{\max}} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{l}{2} \right)^3 f(l) dl, \quad \varepsilon = \frac{V_{\text{пор}}}{V_{\text{пор}} + V_{\text{мс}}} 100\% \quad (6)$$

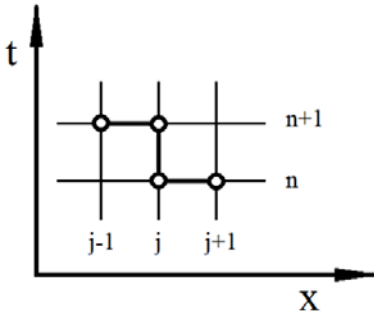


Рис. 8. Сеточный шаблон Разностной схемы «Z-схема».

Для решения уравнения математической модели (2) разработана новая неявная абсолютно устойчивая разностная схема со вторым порядком аппроксимации по времени и диаметру поры. По виду шаблона (рис. 8) она получила название «Z-схема». Приведено доказательство абсолютной устойчивости разностной схемы «Z-схема» и доказательство 2-го порядка аппроксимации по времени и по координате.

Преимущество схемы «Z-схема» по сравнению со схемой «Кабаре» (являющейся условно устойчивой и имеющей второй порядок аппроксимации по времени и координате) проиллюстрировано на модельной задаче (7) (рис. 9):

$$\frac{\partial u}{\partial t} + \sigma \frac{\partial u}{\partial x} = 0; \quad t \in [0; T]; \quad x \in [0; X]; \quad \sigma = \text{const} > 0; \quad u(t, 0) = 0;$$

$$u(t=0, x) = \exp\left[-\left(\frac{x_i - m_1}{\delta}\right)^2\right] + \exp\left[-\left(\frac{x_i - m_2}{\delta}\right)^2\right]; \quad x_1 = 0; \quad x_{i+1} = x_i + h; \quad i = 1, \dots, 40.$$

$$\text{где } m_1 = L(15/40); \quad m_2 = L(25/40); \quad L = \max(x_i); \quad \delta = L/12.6. \quad (7)$$

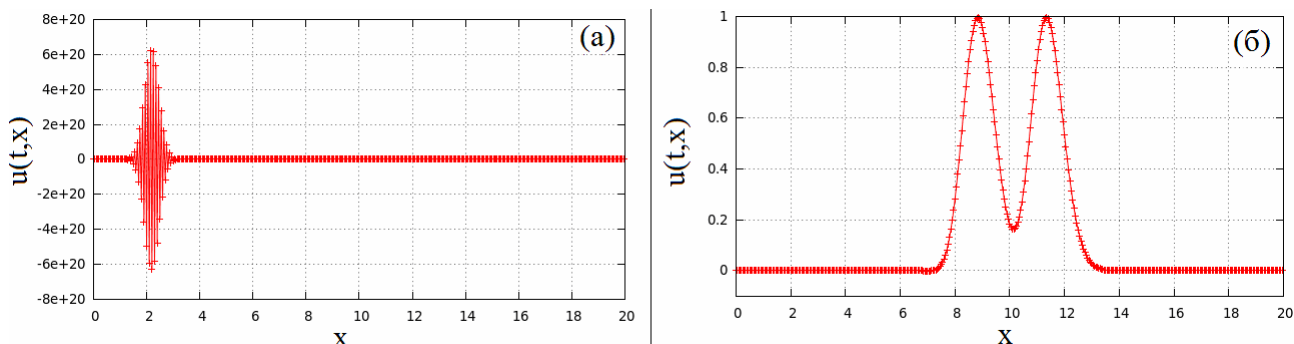


Рис. 9. Результат сравнения расчета модельной задачи (7) для (а) – схемы «Кабаре», (б) – схемы «Z-схема» при условии $\frac{\sigma\Delta t}{h} > 1$.

«Z-схема» для решения уравнения (2) имеет вид:

$$\frac{f_j^{n+1} - f_j^n}{\Delta t} - \frac{1}{2} \left(\frac{f_{j+1}^{n+1} \eta_{j+1}^{n+1} - f_j^{n+1} \eta_j^{n+1}}{\Delta l} + \frac{f_j^n \eta_j^n - f_{j-1}^n \eta_{j-1}^n}{\Delta l} \right) = 0 \quad (8)$$

Поиск значений констант математической модели (2) происходил в 2 этапа: аналитическая оценка, поиск констант с помощью генетического алгоритма. Полученные значения представлены в табл. 4. Критерием оптимизации при поиске значений констант служила

$$\text{сумма относительных ошибок расчета конечной пористости } S = \sum_{i=1}^N \left| \frac{\varepsilon_i^{\text{эксн}} - \varepsilon_i^{\text{расч}}}{\varepsilon_i^{\text{эксн}}} \right|$$

Таблица 4.

Кинетические константы математической модели процесса ИПС.

Первая стадия спекания (стадия нагрева)		Вторая стадия спекания (стадия выдержки)	
константа	значение	константа	значение
$a_{10} = 1,3 \cdot 10^{-3}$	$b_1 = 5,7 \cdot 10^{-3}$	$a_{20} = 5,2 \cdot 10^{-2}$	$b_2 = 16,1 \cdot 10^{-2}$
$b_{10} = -5,7 \cdot 10^{-3}$	$c_1 = 12,2 \cdot 10^{-3}$	$b_{20} = -3,6 \cdot 10^{-2}$	$m_2 = 3,5$
$c_{10} = 5,8 \cdot 10^{-3}$	$m_1 = 1,7$	$c_{20} = 2,5 \cdot 10^{-2}$	

Относительная ошибка полученной математической модели

$$E_{\text{мод}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{\varepsilon_i^{\text{эксн}} - \varepsilon_i^{\text{расч}}}{\varepsilon_i^{\text{эксн}}} \right| \cdot 100\% \quad (\text{вычисленная на основе результатов экспериментов, не}$$

входящих в выборку по определению параметров модели) составила 10,6%.

Полученная математическая модель (2) использована для проведения численных экспериментов по ИПС для определения изменения функции распределения пор по размерам, изменения среднего диаметра поры и общей пористости порошковой прессовки в каждый

момент времени. На рис. 10 представлены результаты при режиме спекания композита содержанием УНТ 20 %об.: скорости нагрева 300 °С/мин, температуре спекания 1600 °С.

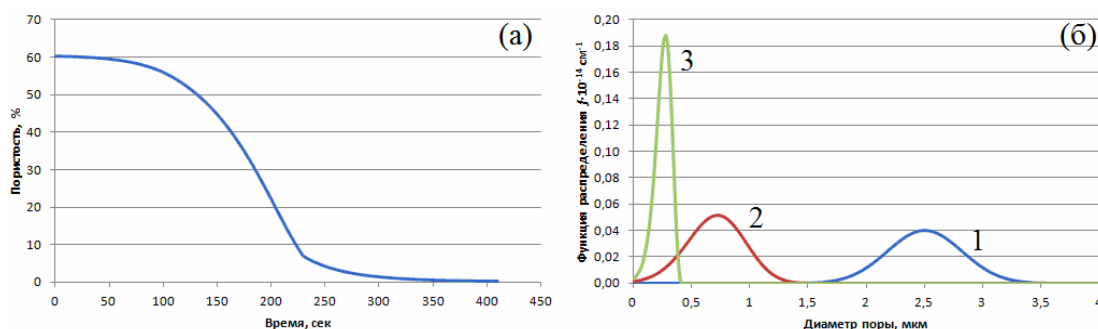


Рис.10. Результаты расчетов по математической модели ИПС: (а) – изменение пористости порошковой прессовки, (б) – функция распределения пор по размерам: 1 – начальное распределение, 2 – после первой стадии спекания, 3 – после второй стадии спекания.

По результатам расчетов с использованием математической модели ИПС сделан вывод о том, что температура спекания 1600 °С является оптимальной и позволяет получить беспористый композит Al_2O_3 -УНТ (20-50 %об. УНТ). Представлены результаты оптимизации

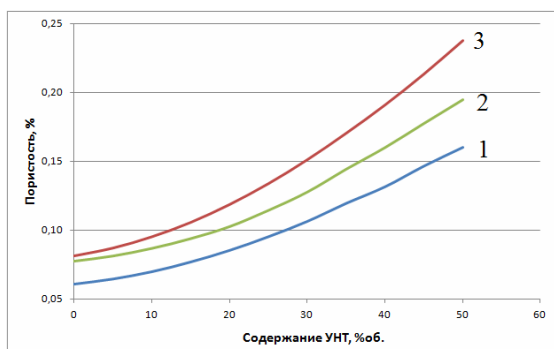


Рис. 11. Изменение пористости композита Al_2O_3 -УНТ при температуре спекания 1600 °С. Скорости нагрева: 1 - 383 °С/мин, 2 - 300 °С/мин, 3 - 200 °С/мин.

содержания УНТ в композитном порошке при использовании режимов ИПС с температурой спекания 1600 °С и различными скоростями нагрева: 200 °С/мин, 300 °С/мин, 383 °С/мин (рис. 11). Выявлено, что для получения беспористого композита Al_2O_3 -УНТ (пористость < 0,1 %) при скорости нагрева 383 °С/мин содержание УНТ не должно превышать 30 %об., для скорости нагрева 300 °С/мин – 20 %об., для скорости нагрева 200 °С/мин – 15 %об.

В пятой главе осуществляется расчет материальных балансов для стадий процесса получения керамоматричного композита (диспергирование УНТ, гомогенизация суспензии УНТ и порошка Al_2O_3 , сушка композитной суспензии, гранулирование композитного порошка, спекание композитного порошка) для промышленного производства с мощностью 600 т/год. Расчет произведен для получения композита Al_2O_3 -УНТ с содержанием УНТ 5 %об. при спекании в вакууме и получения композита содержанием 30 %об. УНТ при ИПС.

Осуществлен подбор типового оборудования (ультразвуковые диспергаторы, гомогенизаторы, смесители, сушилки, печи вакуумного спекания, установки искровой

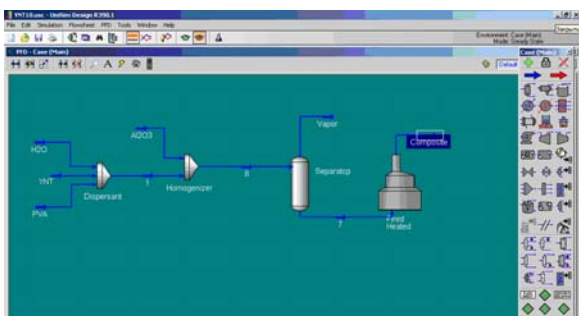


Рис. 12. Технологическая схема получения композита Al_2O_3 -УНТ.

плазмы) с обеспечением рассчитанной производительности по стадиям производства композита. Используя программный пакет Unisim Design разработаны две технологические схемы процесса получения композита Al_2O_3 -УНТ (рис. 12): для содержания УНТ 5 %об. при спекании в вакууме и для содержания 30 %об., который спекается по технологии ИПС.

ВЫВОДЫ

1. Определены оптимальные условия для стадий диспергирования УНТ, гомогенизации суспензии УНТ и порошка оксида алюминия, сушки.
2. Для спекания в вакууме композита Al_2O_3 -УНТ (3-20 %об.) при проведении экспериментальных исследований определены:
 - оптимальное содержание УНТ – 3 %об. и оптимальный режим спекания для данного содержания УНТ (выдержка 3 часа при 1470 °С и выдержка 4 часа при 1700 °С).
 - оптимальный режим спекания для корундового материала без УНТ (выдержка 2 часа при 1550 °С и выдержка 3 часа при 1700 °С).
3. Полученный спеканием в вакууме композит Al_2O_3 -УНТ (3 %об. УНТ) обладает свойствами: прочность на изгиб 470 МПа, микротвердость 20,2 ГПа, трещиностойкость $4,21 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, пористость < 0,1 %.
4. Для ИПС композитного порошка Al_2O_3 -УНТ (20-50 %об. УНТ) определены оптимальные условия режима спекания: скорость нагрева более 200 °С/мин, температура спекания 1600 °С.
5. Полученный искровым спеканием керамоматричный композит Al_2O_3 -УНТ (20-50 %об. УНТ) обладает свойствами: пористость < 0,1 %, микротвердость 19,4-19,6 МПа, прочностью на изгиб при 20 %об. УНТ – 520 МПа, при 30 %об. УНТ – 550 МПа, при 50%об. УНТ – 630 МПа, трещиностойкость с увеличением доли УНТ достигает значения $7,2 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$.
6. На основе аппарата нейросетевого моделирования разработана математическая модель спекания в вакууме композита Al_2O_3 -УНТ (3-20 %об. УНТ). Выявлены зависимости водопоглощения, открытой пористости, плотности и прочности на изгиб от времени нагрева, длительности промежуточных выдержек и количества УНТ. Найдено оптимальное

содержание УНТ – 5 %об. и определен оптимальный режим спекания композита Al_2O_3 -УНТ (5 %об. УНТ) с получением прочности на изгиб 497 МПа.

7. Разработана математическая модель описания процесса искрового плазменного спекания керамоматричного композита Al_2O_3 -УНТ (20-50 %об.) на основе применения уравнения баланса числа пор по размерам (уравнение в частных производных 1-го порядка), учитывающего физико-химическую сущность всех явлений на стадиях нагрева и выдержки.

8. Для аппроксимации уравнения изменения числа пор по размерам в процессе ИПС впервые создана абсолютно устойчивая разностная схема «Z-схема», аппроксимирующая уравнение со вторым порядком по времени и со вторым порядком по координате.

9. На основе вычислительного эксперимента по ИПС для композита Al_2O_3 -УНТ (20-50%об. УНТ) установлены зависимости изменения во времени пористости композита и изменения характера функции распределения пор по размерам. Показано, что для получения беспористого композита Al_2O_3 -УНТ спекание необходимо проводить при максимальной температуре 1600 °С и при скорости нагрева 383 °С/мин содержание УНТ не должно превышать 30 %об., при нагреве 300 °С/мин – 20 %об. и при нагреве 200 °С/мин – 15 %об.

10. Проведен расчет материальных балансов стадий технологической схемы получения керамоматричного композита Al_2O_3 -УНТ (5 %об. УНТ) со спеканием в вакууме и композита с содержанием 30 %об. УНТ для ИПС с производительностью 600 т/год. Предложены варианты инженерного оформления технологических схем.

11. При использовании пакета Unisim Design разработаны две технологические схемы процесса получения композита Al_2O_3 -УНТ: со спеканием в вакууме для композита с содержанием УНТ 5 %об., по технологии ИПС для содержания УНТ 30 %об.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

1. Дударов С.П., Диев А.Н., Федосова Н.А., Кольцова Э.М. Моделирование свойств конструкционного композитного материала, армированного углеродными нанотрубками, с использованием перцептронных комплексов // Комп. исследования и моделирование, 2015. Т. 7. № 2. С. 253–262.
2. Кольцова Э.М., Федосова Н.А., Диев А.Н., Дударов С.П., Методика получения и компьютерная оптимизация керамоматричных нанокомпозитов на основе углеродных нанотрубок // Цветные металлы, 2015, № 4. С. 60-64.
3. Федосова Н.А., Файков П.П., Попова Н.А., Кольцова Э.М., Жариков Е.В., Керамический композиционный материал с углеродными нанотрубками, полученный по технологии искрового плазменного спекания // Стекло и керамика. 2015. № 1. С. 14-17.
4. Федосова Н.А., Кольцова Э.М., Попова Н.А., Жариков Е.В. Керамоматричные композиты, модифицированные углеродными нанотрубками: искровое плазменное спекание, моделирование, оптимизация // Новые огнеупоры, 2015, № 12, С. 13-17.
5. Федосова Н.А., Файков П.П., Попова Н.А., Зыонг Ч.Т.Т., Зараменских К.С., Совык Д.Н., Кольцова Э.М., Жариков Е.В. Влияние природы углеродных нанотрубок на структуру и прочность керамического композита // Стекло и керамика. 2014. № 4. С. 22-26.

6. Федосова Н.А., Филиппова Е.Б., Науменко С.А., Скичко А.С., Кольцова Э.М., Программный комплекс для оценки кинетических параметров в задачах гомогенной кластеризации // Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология, 2010, Том 53, Вып. 8, С. 111-115.
7. Федосова Н.А., Варданян А.Э., Кольцова Э.М. Численное моделирование процесса искрового плазменного спекания керамического композита // Успехи в химии и хим. технологии: сб. науч. тр., 2015. Т. 29. № 4. С. 33-35.
8. Васюхина Ю.А., Федосова Н.А., Попова Н.А., Кольцова Э.М. Оценка влияния природы прекурсора исходного порошка Al_2O_3 на свойства керамического материала, легированного углеродными нанотрубками // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр., 2015. Т. 29. № 7. С. 13-14.
9. Fedosova N.A., Koltsova E.M. Spark plasma sintering simulation of alumina composite modified with carbon nanotubes // Abstracts of Invited Lectures & Contributed Papers International Conference "Advanced Carbon Nanostructures" (ACNS 2015), 2015, St. Petersburg, Russia, pp. 190.
10. Fedosova N.A., Faikov P.P., Popova N.A., Koltsova E.M., Zharikov E.V. Ceramic composite material with carbon nanotubes fabricated by spark plasma sintering // Abstract book International Conference "Functional Materials and Nanotechnologies (FM&NT-2015)", 2015, Vilnius, Lithuania, pp. 46.
11. Zharikov E.V., Faikov P.P., Fedosova N.A., Duong T.T.T., Popova N.A., Koltsova E.M., Belyakov A.V. Nanocomposite materials based on carbon nanotube reinforced alumina matrix. International Journal Of Applied And Fundamental Research. – 2014. – № 2 – URL: www.science-sd.com/457-24637 (27.11.2014).
12. Федосова Н.А., Файков П.П., Попова Н.А., Кольцова Э.М., Жариков Е.В. Керамический бронематериал, легированный углеродными нанотрубками: получение, моделирование, оптимизация // Химическая технология и биотехнология новых материалов и продуктов. VI Международная конференция Российского химического общества имени Д.И. Менделеева: тезисы докладов. – М.: РХТУ им. Д. И. Менделеева, 2014, С. 108-110.
13. Кольцова Э. М., Федосова Н. А., Балашкина Ю. А. Новый метод разностной аппроксимации решения для задач механики сплошных сред // Успехи в химии и химической технологии: сб. науч. тр. Том XXVIII, № 1 (150). – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014, С. 64-66.
14. Федосова Н.А., Файков П.П., Зараменских К.С., Попова Н.А., Жариков Е.В., Кольцова Э.М. Использование различных видов углеродных нанотрубок для создания керамического композита // Успехи в химии и химической технологии, Том XXVI. 2012. No. 1 (130), С.56-60.
15. Федосова Н.А., Дударов С.П., Диев А.Н., Кольцова Э.М., Федосов И.А. Моделирование свойств керамического композита с помощью перцептронных комплексов // Нанотехнология в теории и практике. II Всероссийская научная интернет-конференция с международным участием "Нанотехнология в теории и практике": сборник трудов конференции, 2014, С. 168-170.
16. Федосова Н.А., Файков П.П., Зараменских К.С., Попова Н.А., Жариков Е.В., Кольцова Э.М. Разработка дисперсионной среды на основе углеродных нанотрубок для армирования керамических материалов // Успехи в химии и химической технологии, Том XXVI. 2012. No. 1 (130), С.61-65.
17. Файков П. П., Данилов Е.А., Жариков Е.В., Зараменских К.С., Кольцова Э.М., Попова Н. А., Совык Д.Н., Федосова Н.А. Применение углеродных нанотрубок для создания керамических композиционных материалов. // Материалы нано-, микро-птоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение. Сборник трудов 11-й Всероссийской с международным участием конференции-школы, 2-5 октября 2012 г. Саранск. - 2012. - С. 123.
18. Зараменских К.С., Данилов Е.А., Жариков Е.В., Кольцова Э. М., Попова Н. А., Совык Д.Н., Файков П. П., Федосова Н. А. Связь структуры углеродно-керамического композита с условиями синтеза армирующих нанотрубок. // Материалы нано-, микро-птоэлектроники и волоконной оптики: физические свойства и применение. Сборник трудов 11-й Всероссийской с международным участием конференции-школы, 2-5 окт. 2012 г. Саранск. - 2012. - С. 123.
19. Poryseva, E.A., Fedosova, N.A., Filippova, E.B., Naumenko, S.A., The program complex for the estimation of kinetic parameters of homogeneous clusterization process // 8th ECCE together with ProcessNet-Annual Meeting and 1st ECAB together with 29th DECHEMA Biotechnology Annual Meeting, 2011, Berlin, Germany. (http://www.ecce2011.de/ECCE/Congress+Planner/Datei_Handler-tagung-535-file-2550-p-108.html).
20. Патент № 2517146, RU, МПК C04B35/80, Керамический композиционный материал и способ его получения. Дата подачи заявки 07.02.2012, публ. заявки – 20.08.2013, опубл. – 27.03.2014, срок действия – 07.02.2032. Авторы: Файков П.П., Зараменских К.С., Попова Н.А., Федосова Н.А., Жариков Е.В., Кольцова Э.М.
21. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2014615969. Программный модуль для оценки кинетических параметров с помощью генетического алгоритма / Федосова Н.А., Диев А.Н., Кольцова Э.М., заявка № 2014611744 от 03.03.2014, регистрация от 06.06.2014.

Диссертант выражает благодарность старшему преподавателю кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева Н.А. Поповой за оказание консультативной помощи в проведении экспериментальных исследований.