

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Российский химико-технологический университет
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



Шанева Анна Сергеевна

**Исследование, моделирование и оптимизация процессов
получения нанокompозитов на основе бескислородных и
кислородных матриц**

2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Москва – 2023

Работа выполнена на кафедре информационных компьютерных технологий в федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Российский химико-технологический университет 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,
Перевислов Сергей Николаевич

НИЦ «Курчатовский институт» - ЦНИИ
КМ «Прометей», начальник лаборатории
технической керамики

кандидат технических наук, доцент
Таран Юлия Александровна

ФГБОУ ВО «Московский институт
радиотехники, электроники и автоматики
– Российский технологический
университет», доцент кафедры
«Процессов и аппаратов химических
технологий имени Гельперина Н.И.»

Ведущая организация федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Ивановский государственный химико-технологический университет"

Защита состоится 15 июня 2023 г. в 11:00 на заседании диссертационного совета РХТУ.2.6.09 федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (125047, г. Москва, Миусская пл., д. 9, ауд. 443, конференц-зал).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-библиотечном центре и на сайте https://www.muotr.ru/university/departments/ods/inhouse/inhouse_announcements/ федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева».

Автореферат разослан «___» _____ 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного
совета РХТУ.2.6.09
Кандидат технических наук, доцент



В.А. Василенко

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Современные технологии требуют конструкционных материалов, способных работать при высоких температурах, обладающих высокими прочностью, износостойкостью, твердостью, жаростойкостью, трещиностойкостью. Такие материалы находят свое применение в авиационной, космической, оборонной и химической отраслях промышленности. Термическая и химическая стойкость керамики позволяет использовать её для изготовления деталей и частей механизмов, подвергающихся воздействию высоких температур и вступающих в контакт с агрессивными химическими средами. Однако одним из недостатков таких материалов являются низкие показатели прочности, трещиностойкости. Поэтому создание функциональных керамоматричных композитов $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{-УНТ}$ на основе эвтектической системы оксида алюминия и диоксида циркония стабилизированного иттрием и армированной углеродными нанотрубками (УНТ), обладающих уникальными и эксплуатационными характеристиками, является актуальной задачей. А совместное использование порошков алюмомагнезиевой шпинели MgAl_2O_4 и карбида кремния создадут условия для получения композиционного керамического материала $\text{SiC-MgAl}_2\text{O}_4\text{-УНТ}$ с высокой температурой эксплуатации в условиях теплоэрозионного износа. Так как MgAl_2O_4 обеспечит защиту от окисления SiC по всему объему материала при повышенных температурах, а карбид кремния, армированный УНТ, обеспечит материал необходимыми прочностью, твердостью, высокими теплоэрозионными показателями. Керамический материал на основе карбида кремния с добавкой MgAl_2O_4 , армированный УНТ может быть использован для изготовления деталей и узлов авиационно-космической техники.

Механоактивация и спекание порошков карбида кремния и бора создадут условия получения керамоматричного композита (на основе бескислородной матрицы SiC-B) с уникальными жаростойкими свойствами для использования в космической технике (для деталей жидкостного реактивного двигателя).

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-37-90149 Аспиранты, а также при частичной поддержке ФЦП № 14.254.21.0158, программы «Приоритет-2030».

Степень разработанности темы. Процессам получения керамоматричных композитов посвящено большое количество работ как российских, так и зарубежных исследователей. Большой вклад в разработку технологии получения керамоматричных материалов, в понимание происходящих процессов в ходе получения композитов внесли Е.С. Лукин, С.С. Орданьян, Ю.М. Мосин, Д.Н. Полубояринов, И.Я. Гузман, А.С. Бережной, А.Г. Шейнерман, С.А. Гынгазов, М.Ф. Zawrah, И.Я. Гузман, В.И. Верещагин и другие.

Значительно меньше работ в области математического моделирования процессов получения (стадий: измельчения, перспективного процесса искрового плазменного спекания (ИПС)). Разработанные подходы для описания процессов базируются в основном на математическом аппарате физики твердого тела, не позволяющего построить функции плотности распределения пор по размерам, плотности распределения зерен по размерам в ходе спекания и оказывающих большое влияние на свойства композитов. В зарубежной и российской науке практически отсутствуют работы, которые бы для описания явлений, протекающих в процессах измельчения, искрового плазменного спекания были бы основаны на подходе (включающем аппараты: механики гетерогенных сред, термодинамики необратимых процессов, синергетики, разностных схем для уравнений математической физики), позволяющем моделировать и рассчитывать изменения распределения пор и зерен по размерам в композитах в ходе процесса спекания.

Цель работы. На основе экспериментальных исследований и разработанного математического описания получения композитов (на базе бескислородных и кислородных матриц) определить оптимальные условия получения керамоматричных композитов с заданными свойствами:

- для композита $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{-УНТ}$, полученного искровым плазменным спеканием: пористость $< 0,2 \%$, прочность на изгиб $> 850 \text{ МПа}$, микротвердость $\geq 17,7 \text{ ГПа}$, коэффициент трещиностойкости $> 7 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$;

- для композита $\text{SiC-MgAl}_2\text{O}_4\text{-УНТ}$, полученного искровым плазменным спеканием: пористость $< 0,5 \%$, прочность на изгиб $> 500 \text{ МПа}$, микротвердость $\geq 26 \text{ ГПа}$, коэффициент трещиностойкости $> 6 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, убыль массы (жаростойкость) $\leq 2,2 \%$, коэффициент теплопроводности $> 50 \text{ Вт}/(\text{мК})$;

- для композита SiC-B, полученного искровым плазменным спеканием: пористость ≤ 1 %, прочность на изгиб > 200 МПа, микротвердость > 26 ГПа, коэффициент трещиностойкости ≥ 5 МПа·м^{1/2}, убыль массы (жаростойкость) $\leq 0,2$ %.

Задачи работы. Для достижения цели поставлены следующие задачи:

- проведение экспериментальных и аналитических исследований:
 - проведение экспериментальных исследований по получению порошка эвтектической композиции в системе $0,5\text{Al}_2\text{O}_3-0,42\text{ZrO}_2-0,08\text{Y}_2\text{O}_3$ методом гетерофазного соосаждения;
 - получение алюмомагнезиальной шпинели;
 - исследование процесса искрового плазменного спекания композитов $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ -УНТ, SiC-MgAl₂O₄-УНТ, SiC-B;
- на основе математической модели процесса измельчения определение оптимальных условий процесса измельчения карбида кремния с получением заданного значения размера частиц;
- построение математической модели процессов искрового плазменного спекания композитов $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ -УНТ, SiC-MgAl₂O₄-УНТ, SiC-B;
- проведение вычислительного эксперимента и определение оптимальных условий получения композитов $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ -УНТ, SiC-MgAl₂O₄-УНТ, SiC-B.

Научная новизна. На основе методов механики гетерогенных сред, термодинамики необратимых процессов получена математическая модель процесса спекания керамоматричных композитов, содержащая:

- уравнение баланса числа пор по размерам с учетом явлений: уменьшения («залечивания») поры, коалесценции пор в ходе процессов спекания;
- уравнение баланса числа зерен в композите, учитывающее явление рекристаллизации зерен в ходе процесса спекания.

Для решения уравнения изменения плотности распределения пор и зерен по размерам (интегро-дифференциальных уравнений в частных производных 1-го порядка) разработаны «Z»-схема и зеркальная «Z»-схема, обеспечивающие второй порядок аппроксимации и по времени, и по размеру.

На основе экспериментальных исследований и математического моделирования определены оптимальные условия спекания трех композитов на базе кислородных и бескислородных матриц, позволившие улучшить свойства этих композитов:

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

- композит $\text{SiC-MgAl}_2\text{O}_4\text{-УНТ}$ прочность на изгиб 515 МПа, коэффициент трещиностойкости $7,2 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, пористость 0,26%, убыль массы 2,1 %, коэффициент теплопроводности 54 Вт/(мК);

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

Для спекания композита $\text{SiC-MgAl}_2\text{O}_4\text{-УНТ}$ выявлена закономерность влияния концентрации УНТ на пористость композита. Для процесса спекания SiC-B выявлены закономерности влияния добавки бора на скорости изменения поры и зерен композита в ходе спекания.

Теоретическая и практическая значимость. Создано программное обеспечение, состоящее из программных модулей, позволяющее моделировать стадию измельчения исходных порошков, процесс искрового спекания (состоящий из 2-3 стадий, в зависимости от типа композита). Определены оптимальные условия получения 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 .

Методология и методы исследования. Для достижения целей диссертационной работы в экспериментальных исследованиях использовались: для изучения морфологических характеристик сканирующая электронная микроскопия, растровая электронная микроскопия; гранулометрического состава – лазерная дифракция; фазово-структурных свойств – рентгенодифракционный анализ; для определения температур кристаллизации оксигидратов в кристаллическую структуру – дифференциально-термический анализ; для диспергирования УНТ – ультразвуковая обработка; для получения MgAl_2O_4 – термолиз; для получения эвтектических порошков – метод обратного гетерофазного соосаждения; для получения керамоматричных композитов - метод искрового плазменного спекания на установке FCT-HP D25. В области моделирования использовались: методы механики гетерогенных сред, термодинамики необратимых процессов, разностные схемы, генетические алгоритмы (для поиска кинетических параметров).

Аналитические исследования были выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева в рамках научного проекта РФФИ № 19-37-90149, основная часть экспериментальных исследований была выполнена на кафедре химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева.

Положения, выносимые на защиту:

1. Результаты экспериментальных исследований по получению порошков: порошка эвтектического состава в системе оксид алюминия и диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия; порошка алюмомагнезиальной шпинели;

2. Обобщенная математическая модель спекания керамоматричных композитов на основе кислородных и бескислородных матриц, включающая: 1) уравнение изменения плотности распределения пор по размерам, учитывающего механизмы «залечивания» пор и явление коалесценции пор; 2) уравнение изменения распределения зерен по размерам в композите за счет явления рекристаллизации в ходе процесса спекания;

3. Разностные схемы: «Z»-схема и «зеркальная «Z»-схема, являющиеся абсолютно устойчивыми, и аппроксимирующие уравнения математической модели со 2-ым порядком по времени и по размеру;

4. Математическая модель 2-х стадийного процесса искрового плазменного спекания композита $Al_2O_3-ZrO_2(Y_2O_3)$ -УНТ;

5. Математическая модель 3-х стадийного процесса искрового плазменного спекания композита $SiC-MgAl_2O_4$ -УНТ;

6. Математическая модель 2-х стадийного процесса искрового плазменного спекания композита $SiC-B$;

7. Математическая модель измельчения карбида кремния;

8. Результаты вычислительного эксперимента и полученные оптимальные условия получения композитов: $Al_2O_3-ZrO_2(Y_2O_3)$ -УНТ, $SiC-MgAl_2O_4$ -УНТ, $SiC-B$;

9. Результаты вычислительного эксперимента и полученные оптимальные условия по измельчению порошка карбида кремния.

Степень достоверности результатов. Достоверность обеспечивается значительным объемом экспериментальных данных, корректным использованием методов математического моделирования, проверкой адекватности разработанных математических моделей на результатах экспериментальных исследований.

Апробация работы. Основные положения и результаты диссертационной работы представлены на конференциях: XII, XIII, XVII Международные конгрессы молодых ученых по химии и химической технологии МКХТ (Москва, 2016 г., 2017 г., 2020 г.), Международная научно-междисциплинарная конференция GeoConference SGEM (Албена, Болгария, 2018 г., 2020 г.), Международный конгресс химико-технологических процессов CHISA (Прага, Чехия, 2018 г.), XVII Всероссийская молодежная научная конференция с элементами научной школы - «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение», посвященная 110-летию со дня рождения член.-корр. АН СССР Н. А. Торопова (Санкт-Петербург, 2018 г.), Международная конференция со школой и мастер-классами для молодых ученых «Химическая технология функциональных наноматериалов» (Москва, 2017 г.).

Личный вклад автора. Автор проводил экспериментальные работы (под руководством доцента кафедры химической технологии керамики и огнеупоров Н.А. Поповой) по получению порошков: 1) эвтектической композиции в системе $0,5\text{Al}_2\text{O}_3-0,42\text{ZrO}_2-0,08\text{Y}_2\text{O}_3$, 2) алюмомагнезиальной шпинели; по получению композитов: $\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ -УНТ, $\text{SiC}-\text{MgAl}_2\text{O}_4$ -УНТ. Автор является разработчиком математической модели спекания, содержащей уравнения баланса числа пор и зерен по размерам. Автор является разработчиком программного комплекса (состоящего из программных модулей: расчета процесса измельчения, двух и трехстадийных процессов искрового плазменного спекания в зависимости от типа композитов). Автор проводил систематизацию, интерпретацию и оценку полученных результатов, формулировал выводы, готовил материал для публикаций и представления результатов исследований на российских и международных мероприятиях.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 17 научных работ, в том числе 8 статей в изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus. Получено 1 свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка литературы. Общий объем работы 228 страниц, включая 92 рисунка, 57 таблиц, библиографию из 241 наименования и 1 приложение.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели исследования, изложена научная новизна и практическая значимость.

В первой главе проведен анализ научно-технической литературы в области композиционных материалов на основе кислородных и бескислородных керамических матриц. Представлен обзор характеристик и свойств исходных материалов для матрицы композита, упрочняющих и армирующих добавок. Описан выбор эвтектики $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ и карбида кремния в качестве материала матрицы композитов; MgAl_2O_4 и бор – упрочняющие добавки; УНТ – армирующий наполнитель. Рассмотрены основные методики получения исходных порошков и керамоматричных композиционных материалов. Рассмотрены различные методы консолидации композиционной шихты и показано, что наиболее перспективным и энергетически выгодным является искровое плазменное спекание. Представлены существующие подходы к моделированию процессов спекания композиционных материалов.

Во второй главе описываются экспериментальные исследования по получению керамоматричных композитов на основе кислородных и бескислородных матриц. Проводились экспериментальные исследования по получению порошка эвтектического состава в системе оксид алюминия и диоксид циркония, стабилизированный иттрием, который в последующем использовался как матрица композита. Определено, что избыток осадителя уменьшает средний размер агрегатов. В качестве оптимального избытка осадителя рекомендуется применять 8-кратный (избыток по отношению к массе солей), который позволил получить кристаллиты с минимальным размером. Установлено, что температура осадителя в диапазоне $[-10\div 10$ °С] не оказывает влияния на агрегативность и механическую прочность порошков оксигидратов. Было определено, что переход от рентгеноаморфной структуры оксигидратов к кристаллической структуре твердого раствора происходит при температуре 954 °С. Результаты исследований показали, что средний размер области когерентного рассеяния (ОКР) нелинейно возрастает с увеличением температуры синтеза в диапазоне 900-1250 °С, наибольший рост кристаллитов наблюдается в диапазоне температур 1150-1250 °С. Полученный порошок эвтектической композиции $0,5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,42\text{ZrO}_2\text{-}0,08\text{Y}_2\text{O}_3$ имеет распределение частиц по размерам $D_{10} = 0,5$ мкм, $D_{50} = 0,83$ мкм, $D_{90} = 1,897$ мкм.



Рисунок 1 – Схема процесса получения образцов композита Al_2O_3 - $ZrO_2(Y_2O_3)$ -1% УНТ

Порошок композиционной шихты состава $(0,5Al_2O_3-0,42ZrO_2-0,08Y_2O_3)$ - 1,0% УНТ спекали методом искрового плазменного спекания. Схема получения композита представлена на рисунке 1.

Варьировали темпом нагрева (на первой стадии), температурой спекания $1600\text{ }^{\circ}C$, $1650\text{ }^{\circ}C$, временем изотермической выдержки (на второй стадии) от 3 до 10 минут. Режим спекания и свойства полученных композитов представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Режимы спекания и свойства композитов Al_2O_3 - $ZrO_2(Y_2O_3)$ -1% УНТ

№	Режим				Свойства			
	Темп нагрева, $^{\circ}C/мин.$	Температура спекания, $^{\circ}C$	Время нагрева, мин.	Время выдержки, мин.	Пористость, %	Прочность на изгиб, МПа	Микротвердость, ГПа	Коэф. трещин., $МПа \cdot м^{1/2}$
1	525	1600	3	5	1,7	612 ± 5	16,2	5,3
2	525	1600	3	10	0,6	685 ± 7	17,1	5,7
3	525	1600	3	7	0,2	912 ± 3	17,2	5,8
4	542	1650	3	3	1,5	670 ± 7	16,8	5,6
5	542	1650	3	5	1,2	690 ± 7	17,1	6,2
6	542	1650	3	7	0,1	998 ± 3	17,7	7,3
7	542	1650	3	9	0,3	872 ± 3	16,8	6,3

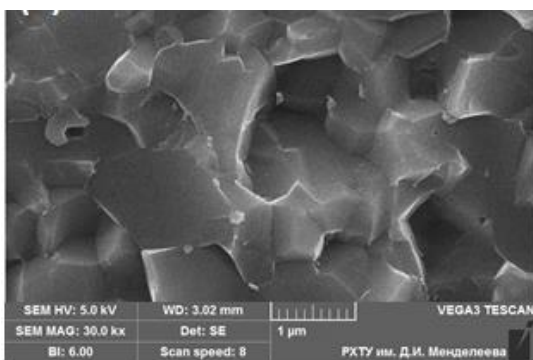


Рисунок 2 – СЭМ изображение микроструктуры образцов композита $0,5Al_2O_3-0,42ZrO_2-0,08Y_2O_3+1,0\%$ УНТ, полученного методом ИПС

На рисунке 2 представлено изображение микроструктуры образца композита методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Характерный размер зерна составляет 2-3 мкм. На рисунке 2 в зернах крупного размера отчетливо проявляется мелкозернистая внутренняя структура, окруженная волокнами из нанотрубок.

В результате экспериментального исследования кинетики уплотнения установлено, что температура консолидации с остаточной пористостью $< 0,5\%$ на

основе эвтектики $0,5\text{Al}_2\text{O}_3-0,42\text{ZrO}_2-0,08\text{Y}_2\text{O}_3$, армированной УНТ, составляет $1650\text{ }^\circ\text{C}$ с изотермической выдержкой 7 минут, при этом прочность на изгиб 998 МПа, коэффициент трещиностойкости $7,3\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, микротвердость 17,7 ГПа.

Также в главе 2 представлены результаты исследований по смешиванию композитных порошков на основе карбида кремния (SiC), добавки алюмомагнезиальной шпинели в количестве 30 масс.% и армирующей добавки УНТ (1, 2, 3 об.% УНТ сверх 100%). Было рассмотрено влияние времени смешивания, скорости вращения перемешивающих устройств в планетарной мельнице на однородность получаемых смесей. Было показано, что минимальные коэффициенты неоднородности (менее 10%) достигаются при скорости вращения планетарной мельницы > 250 об/мин. Кинетику уплотнения композитных порошковых смесей $70\%\text{SiC}+30\%\text{MgAl}_2\text{O}_4+\text{УНТ}$ проводили на установке искрового плазменного спекания FCT-HP D 25. Нагрев осуществлялся следующим образом: на 1-ой стадии нагревали в течение 3 минут до $1250\text{ }^\circ\text{C}$, далее на 2-ой стадии в течение 3 минут нагревали до температур $1700\text{ }^\circ\text{C}$, $1800\text{ }^\circ\text{C}$. Третья стадия характеризовалась выдержкой при этих температурах в течение 3-10 минут. Результаты исследований по спеканию керамоматричных композитов $70\%\text{SiC}+30\%\text{MgAl}_2\text{O}_4+\text{УНТ}$ представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Режимы спекания и свойства образцов композита $70\%\text{SiC}+30\%\text{MgAl}_2\text{O}_4+\text{УНТ}$

№	Режим				Свойства		
	УНТ %	Температура спекания, $^\circ\text{C}$	Время выдержки, мин	Пористость, %	Прочность на изгиб, МПа	Микротвердость, ГПа	Коэф. трещин., $\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$
1	1	1700	3	0,925	387	24,7	5,3
2	1	1700	5	0,663	423	25,1	5,6
3	1	1700	7	0,433	447	25,3	5,8
4	1	1700	10	0,700	365	23,1	5,2
5	2	1700	3	0,694	415	24,6	5,9
6	2	1700	5	0,501	432	24,7	6,0
7	2	1700	7	0,605	428	24,9	5,9
8	2	1700	10	0,690	358	23,1	5,6
9	3	1700	5	0,539	435	25,4	5,9
10	3	1700	10	0,690	428	24,7	5,6
11	1	1800	3	0,444	490	26,2	6,2
12	1	1800	5	0,387	395	26,5	6,3
13	1	1800	7	0,898	395	26,9	5,8
14	2	1800	3	0,399	505	26,7	6,5
15	2	1800	5	0,263	515	27,1	7,2
16	2	1800	7	0,615	495	26,1	5,6

Наблюдается зависимость открытой пористости от температуры спекания и времени изотермической выдержки. Минимальное значение открытой пористости достигается при температуре спекания 1800 °С. Увеличение изотермической выдержки до 7 минут приводит к увеличению пористости, что может быть связано с ростом кристаллов матрицы, приводящее к коалесценции пор, что подтверждается структурой композитов, представленных на рисунке 3.

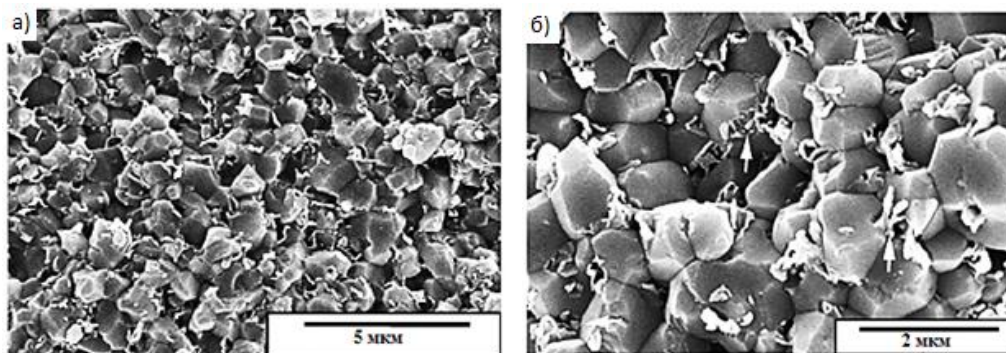


Рисунок 3 – СЭМ изображение микроструктуры образцов композита, содержащих 2 % УНТ, температура спекания 1800°С, время изотермической выдержки 3 (а) и 7 (б) мин. Стрелки в изображении (б) указывают на индивидуальные УНТ

Установлено, что при режиме спекания композита 70%SiC+30%MgAl₂O₄+УНТ температура спекания 1800 °С, время изотермической выдержки 5 минут получены следующие свойства композита: прочность на изгиб 515 МПа, коэффициент трещиностойкости 7,2 МПа·м^{1/2}, пористость 0,26 %, микротвердость 27,1 ГПа, коэффициент теплопроводности 54 Вт/(мК), изменение массы (жаростойкость) 2,1 %.

Также в главе 2 приведены результаты экспериментальных исследований, проведенных на кафедре химической технологии керамики и огнеупоров, в которых диссертант не принимал участия, но использовал данные этих исследований при математическом моделировании процессов. Это экспериментальные исследования: 1) по измельчению карбида кремния на планетарной мельнице (менялась скорость вращения мельницы 250, 400 об/мин., тип мелющих шаров (ZrO₂, WC), поверхностно-активные вещества для помола (изопропиловый спирт, этиловый спирт, водный раствор поливинилпирролидона (ПВП) и сухой помол); 2) по искровому плазменному спеканию керамоматричного композита на основе бескислородной матрицы карбида кремния с добавкой бора (менялись: концентрация добавки бора (3, 6, 8, 9, 10, 12, 14, 15 масс.%), время изотермической выдержки (5, 10, 20, 25 минут)). Микроструктура

образцов композита SiC-B, полученного методом искрового плазменного спекания, представлена на рисунке 4.

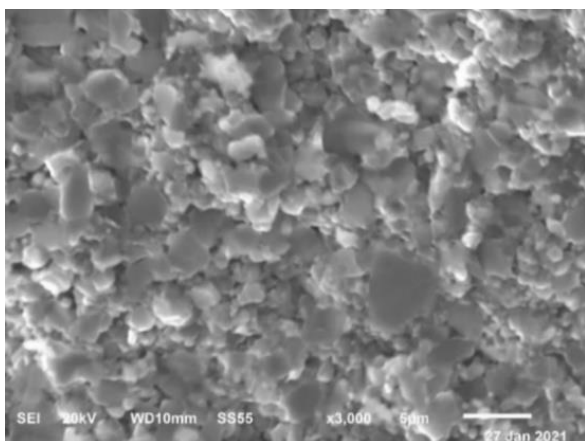


Рисунок 4 – СЭМ изображение микроструктуры образцов композита SiC-B (8 масс.%), полученного методом ИПС

5,1 МПа·м^{1/2}, микротвердость 26,41 ГПа.

В третьей главе представлены математические модели процессов искрового плазменного спекания полученных керамоматричных композитов на основе кислородных и бескислородных матриц. На основе методов механики гетерогенных сред и термодинамики необратимых процессов построено математическое описание процесса спекания керамоматричных композитов, состоящее из уравнений:

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

$$\frac{\partial f}{\partial t} - \frac{\partial f \eta}{\partial t} = \int_0^{l/2^{1/3}} k(\mu, \sqrt[3]{e^3 - \mu^3}) f(\mu) f(\sqrt[3]{e^3 - \mu^3}) d\mu - f(l) \int_0^L k(\mu, l) f(\mu) d\mu, \quad (1)$$

$$f(t = 0, l) = f^0(l); f(t, l = L_{max}) = 0;$$

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

- плотности распределения зерен в композите по размерам:

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{\partial \varphi \beta}{\partial t} = 0 \quad (2)$$

$$\varphi(t = t_1, l) = \varphi^0(l) f(t, l = l_{min}) = 0,$$

где f, φ – плотности распределения пор и зерен по размерам; η, β – скорости изменения размеров пор и зерен, l – размер, V_{nop} – суммарный объем пор, ε – пористость, t – время,

В ходе экспериментальных исследований выявлена роль добавки бора и времени выдержки на свойства композита. Рекомендуемый режим получения композита на основе карбида кремния с добавкой бора (8 масс.%) 1750 °С, времени нагрева 3 минуты, времени выдержки 25 минут обеспечивает следующие свойства композита: пористость 1 %, убытие массы (жаростойкость) 0,19 %, прочность на изгиб 240 МПа, коэффициент трещиностойкости

η , β – скорость убывания размера пор во времени, скорость роста зерен при рекристаллизации. Для стадии нагрева и выдержки ИПС скорость изменения размера поры представляется в виде соотношения Л. Онзагера:

$$\eta_1 = k_1 \left(\frac{\Delta T}{\Delta t} \right)^{m_1}, k_1 = a_1 + b_1 \sqrt{l^3} + c_1 T \quad (3)$$

$$\eta_2 = k_2 (T_{max} - T_{усадки})^{m_2}, k_2 = a_2 + b_2 \sqrt{l^3}, \quad (4)$$

где k_1 , k_2 – феноменологические коэффициенты, учитывающие зависимость скорости уменьшения поры от размера поры l , текущей температуры T . Параметры a_1 , a_2 для различных композитов учитывают функциональную зависимость влияния концентрации УНТ, добавки бора на процесс спекания.

Скорость роста зерна в композите при явлении рекристаллизации представляется в виде соотношения Л. Онзагера:

$$\beta = L(T - T_{yc}) \quad (5)$$

где L – феноменологический коэффициент, $L=L(\varepsilon, l, C)$ имеющий функциональную зависимость от пористости композита, размера зерна, концентрации добавки.

В зависимости от условий протекания процесса искрового плазменного спекания уравнение (1) может быть модернизировано (в случае отсутствия явлений коалесценции правая часть уравнения приравнивается нулю (отсутствует)).

В главе 3 представлены разностные схемы для решения уравнений (1) и (2). На рисунке 5 представлены шаблоны для решения уравнений (1) и (2). Использование данных шаблонов привело к построению разностных схем для решения (1) и (2) со вторым порядком аппроксимации по времени и размеру.

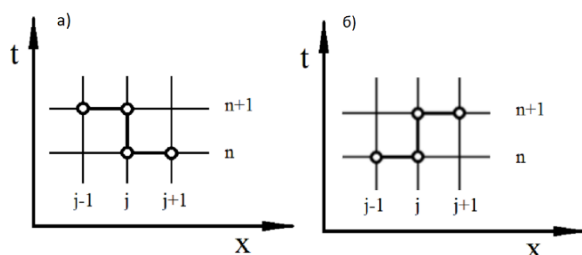


Рисунок 5 – Разностный шаблон для решения уравнений (1) и (2): а) «Z»-схема для уравнения (1), б) зеркальная «Z»-схема для уравнения (2)

В главе 3 приведены алгоритмы решения уравнений (1) и (2). В главе 3 для процессов искрового плазменного спекания 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 построены конкретные математические модели с описанием функциональных зависимостей параметров феноменологических коэффициентов от условий проведения процесса.

В главе 3 также представлено соотношение для зависимости диаметра устойчивого к дроблению, т.е. минимального размера частицы, который возможно получить при данных конкретных условиях в конце процесса измельчения в виде:

$$d = \frac{(6\Sigma)^{3/5}}{(\rho_2^0)^{3/5} \varepsilon^{2/5}}, \quad (6)$$

d – диаметр частиц, Σ – поверхностная энергия, ρ – плотность частицы, ε – мощность на измельчение.

Мощность на измельчение представляли в виде регрессионной зависимости:

$$\varepsilon = b_0 + b_1 x_1 + b_{11} x_1^2 + b_2 x_2 + b_{22} x_2^2 \quad (7)$$

где $x_1 = \frac{n_{обор.}}{n_0}$; $x_2 = \frac{\rho_{м.т.}}{\rho_0}$; где n – число оборотов в планетарной мельнице, $\rho_{м.т.}$ – плотность мелющих тел.

$$\Sigma_1 = \Sigma_0 + p_1, \quad \Sigma_2 = \Sigma_0 + p_2, \quad \Sigma_3 = \Sigma_0 + x_3 p_3 + x_3^2 p_{33}, \quad \Sigma_4 = \Sigma_0;$$

где Σ_0 – поверхностная энергия карбида кремния, $\Sigma_1, \Sigma_2, \Sigma_3$ – поверхностные энергии карбида кремния при наличии добавок: изопропилового и этилового спиртов, ПВП.

В четвертой главе представлены результаты моделирования и оптимизации процесса искрового плазменного спекания композитов на основе кислородных и бескислородных матриц. Разностная Z-схема для моделирования ИПС Al_2O_3 - $ZrO_2(Y_2O_3)$ -УНТ(1%) 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 кинетических констант происходил в 2 этапа: аналитическая оценка, поиск констант с помощью генетического алгоритма. Критерием поиска служила сумма относительных ошибок расчета конечной пористости $S = \sum_{i=1}^N \left| \frac{\varepsilon_i^{эксн} - \varepsilon_i^{расч}}{\varepsilon_i^{эксн}} \right|$.

Таблица 3 – Кинетические параметры математической модели ИПС композита Al_2O_3 - $ZrO_2(Y_2O_3)$ -УНТ(1%)

1 стадия	2 стадия
$\eta_1 = (a_1 + b_1 \sqrt{l^3} + c_1 T) \left(\frac{\Delta T}{\Delta t} \right)^{m_1}$	$\eta_2 = (a_2 + b_2 \sqrt{l^3}) (T_{max} - T_{усадки})^{m_2}$

Полученная математическая модель использована для проведения вычислительного эксперимента ИПС для определения изменения функции распределения пор по размерам, среднего размера поры, общей пористости заготовки в каждый момент времени.

На рисунке 6 представлены результаты расчета при режиме спекания: темп нагрева 542 °С/мин., температура спекания 1650 °С, время выдержки 7 минут. Расчетная конечная пористость ~ 0,109%.

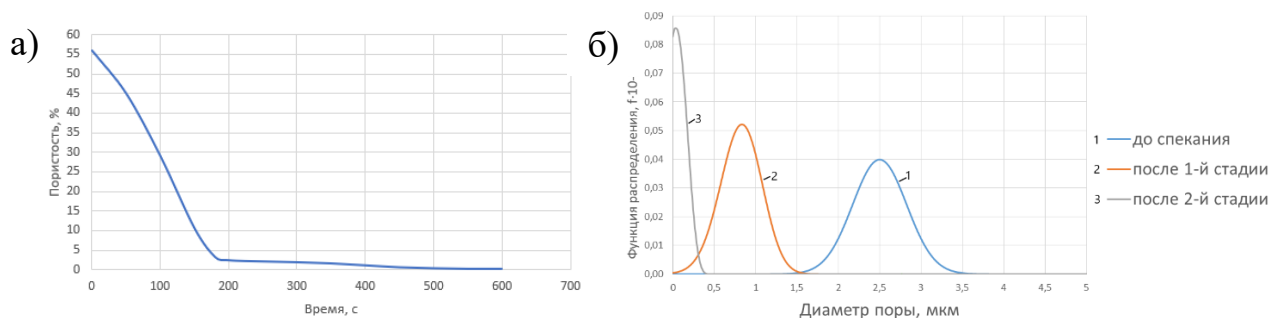


Рисунок 6 – Изменение пористости (а) и распределения пор по размерам (б) в ходе процесса спекания композита $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{-УНТ}(1\%)$

Для расчета оптимального режима процесса ИПС композита $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{-УНТ}$ рассматривали интервал спекания (1600-1650 °С) с шагом варьирования 10 °С. Время изотермической выдержки находилось в интервале (5-7 мин.) с шагом варьирования 30 сек. Рассматривались результаты режимов, при которых значения расчетной конечной пористости $\leq 0,2\%$. Режимы с температурой нагрева 1650 °С временами выдержки 6,5-7 мин. обеспечивали значение конечной пористости $< 0,2\%$. В качестве наилучшего был выбран режим с температурой спекания 1650 °С, временем выдержки 7 мин. (результаты расчета характеристик представлены на рисунке 6), имеющий свойства (таблица 1) – прочность на изгиб > 950 МПа, коэффициент трещиностойкости > 7 МПа· м^{1/2}.

В главе 4 для математической модели 3-х стадийного процесса спекания композита 70%SiC-30%MgAl₂O₄-УНТ были определены кинетические параметры, представленные в таблице 4.

Таблица 4 – Кинетические параметры математической модели ИПС композита 70%SiC-30%MgAl₂O₄-УНТ (V_{CNT} – концентрация УНТ)

1 стадия	2 стадия	3 стадия
$\eta_1 = k_1 \left(\frac{\Delta T}{\Delta t}\right)^{m_1}$	$\eta_2 = k_2 \left(\frac{T_{mek} - T_s}{t_2}\right)^{m_2}$	$\eta_3 = k_3 (T_{max} - T_s)^{m_3}$
$k_i = a_i + b_i \sqrt{l^3} + c_i T$		
$a_i = a_{i0} + b_{i0} V_{CNT} + c_{i0} V_{CNT}^2$, где $i = 1, 2, 3$		

На основании полученных кинетических параметров с помощью математической модели были проведены вычислительные эксперименты. Определено

влияние концентрации добавки УНТ на конечную пористость композита, что видно из рисунка 7. Выявлена роль температуры спекания на пористость композита, что следует из рисунка 8.

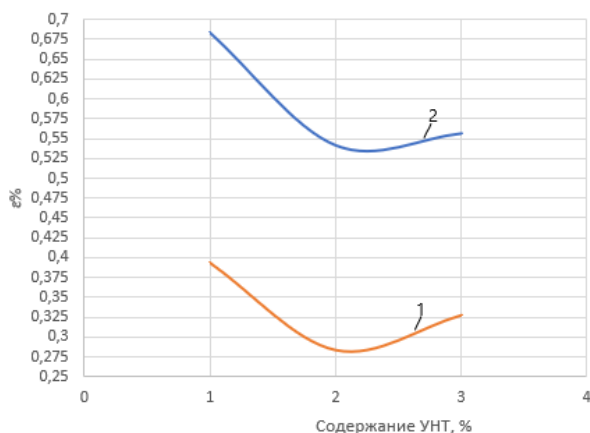


Рисунок 7 - Изменение пористости композита SiC-MgAl₂O₄-УНТ от концентрации УНТ; время выдержки 5 мин.: 1 – температура спекания 1800 °С, 2 – температура спекания 1700 °С

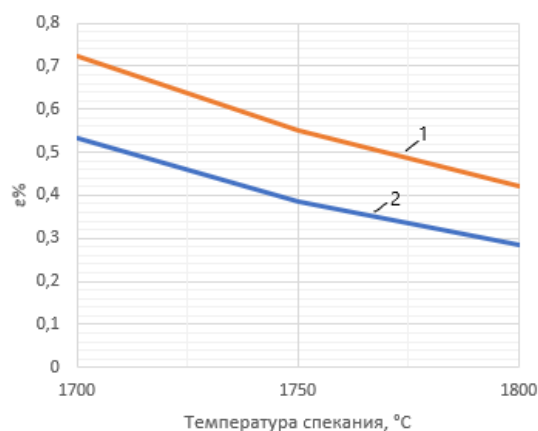


Рисунок 8 - Изменение расчетной пористости композита SiC-MgAl₂O₄-УНТ от температуры спекания: 1 – время спекания 3 мин., 2 – время спекания 5 мин.

На рисунке 9 представлены пористость и плотность распределения пор по размерам для режима, обеспечивающего наименьшую пористость (менее 0,3 %).

Эти условия обеспечивают получение композита SiC-MgAl₂O₄-УНТ со следующими свойствами: прочность на изгиб 515 МПа, коэффициент трещиностойкости 7,2 МПа·м^{1/2}, микротвердость 26 ГПа, коэффициент теплопроводности 54 Вт/(мК), пористость 0,26 %, убыль массы 2,1 %.

В главе 4 для математической модели спекания композита SiC-B были определены кинетические параметры, представленные в таблице 5.

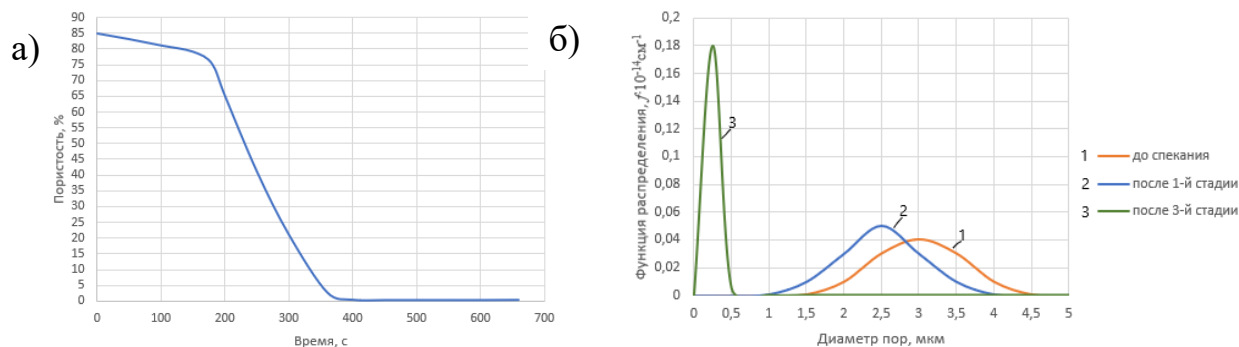


Рисунок 9 – Пористость (а) и плотность (б) распределение пор по размерам (концентрация УНТ – 2 об.%, температура спекания 1800 °С, время выдержки 5 мин.)

Таблица 5 – Кинетические параметры математической модели ИПС композита SiC-B
(C_B – концентрация карбида бора)

1 стадия	2 стадия	
	Выдержка	Рекристаллизация
$\eta_1 = k_1 \left(\frac{\Delta T}{\Delta t} \right)^{m_1}$ $k_1 = a_1 + b_1 \sqrt{l^3} + c_1 T$ $a_1 = a_{10} + b_{10} C_B + c_{10} C_B^2$	$\eta_2 = k_2 (T_{max} - T_{усадки})^{m_2}$ $k_2 = a_2 + b_2 \sqrt{l^3}$ $a_2 = a_{20} + b_{20} C_B + c_{20} C_B^2$	$\beta = L(T - T_{yc})^{m_3}$ $L = L_0(p_0 + p_1 \varepsilon + p_2 C_B)$ $\langle l \rangle = \frac{\int_0^{Lmax} l \varphi(t, l) dl}{\int_0^{Lmax} \varphi(t, l) dl}$

В таблице 6 представлено сравнение расчетных и экспериментальных значений характеристик композита SiC-B.

Таблица 6 – Экспериментальные и расчетные значения пористости и размера зерна композита SiC-B

№ образца	Количество добавки бора, %	Время выдержки, мин	Пористость, %		Размер зерна, мкм	
			Экспериментальное значение	Расчетное значение	Экспериментальное значение	Расчетное значение
1	8	5	8,8	9,6	2,24	2,25
2	8	10	6,79	7,22	2,5	2,52
3	8	20	3,5	3,86	3,15	3,17
4	8	25	1,0	1,2	3,5	3,4
5	3	25	15,0	15,6	2,59	2,61
6	6	25	8,6	7,7	3,13	3,15
7	9	25	1,1	0,8	3,53	3,5
8	10	25	0,1	0,08	3,6	3,62
9	12	25	0,1	0,07	3,75	3,78
10	14	25	1,8	1,6	3,82	3,8
11	15	25	2,1	1,8	3,85	3,86

С использованием найденных кинетических параметров были проведены вычислительные эксперименты по моделированию ИПС композита SiC-B. Результаты по изменению пористости и плотности распределения для режима (температура спекания 1750 °С, время выдержки 25 мин., концентрация бора 9 %) представлены на рисунке 10.

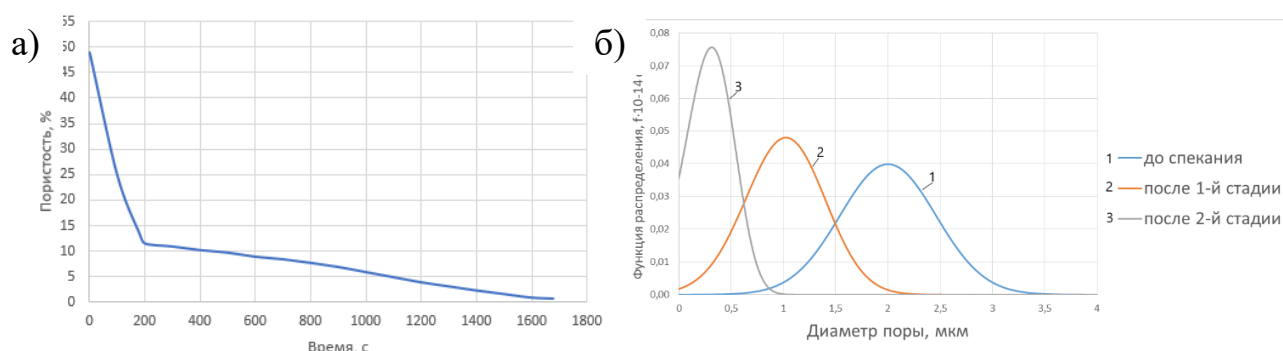


Рисунок 10 – Композит SiC-B, пористость (а) и плотность (б) распределения пор по размерам

Влияние добавки бора на изменение конечной пористости композита представлено на рисунке 11. Влияние времени выдержки на изменение размера зерна в композите представлено на рисунке 12.

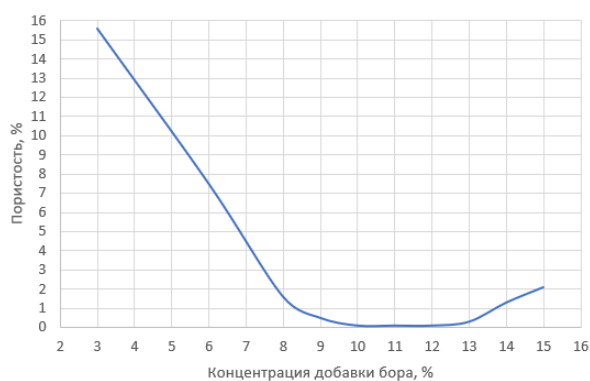


Рисунок 11 – Зависимость конечной пористости от концентрации добавки бора (температура спекания 1750 °С, время выдержки 25 мин.)

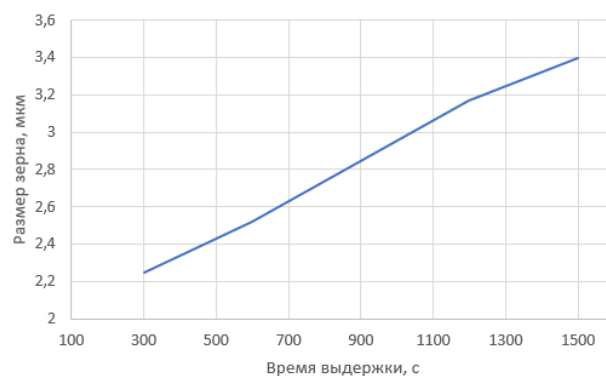


Рисунок 12 – Зависимость размера зерна от времени выдержки (температура спекания 1750 °С, концентрация добавки бора 8 %)

Для поиска оптимального режима с критериями: конечная пористость (0,8-1,2 %), размер зерна в композите (3,4-3,5 мкм) варьировали добавкой бора от 8,2 до 9 % (с шагом 0,2 %) и температурой выдержки 1775 °С, 1800 °С, временами выдержки: 5, 10, 20, 25 мин. Два режима соответствуют этим критериям (таблица 7).

Таблица 7 – Оптимальные режимы ИПС композита SiC-B

№	Концентрация бора, %	Температура спекания, °С	Время выдержки, мин.	Свойства	
				Пористость, %	Размер, мкм
1	8,4	1800	20	0,6	3,5
2	8	1750	25	0,8	3,4

Образец № 2 обладает следующими свойствами: прочность на изгиб 240 МПа, микротвердость 26,4 ГПа, коэффициент трещиностойкости $5,1 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$, убыль массы (жаростойкость) $\sim 0,19 \%$ (режим его получения является энергетически более выгодным).

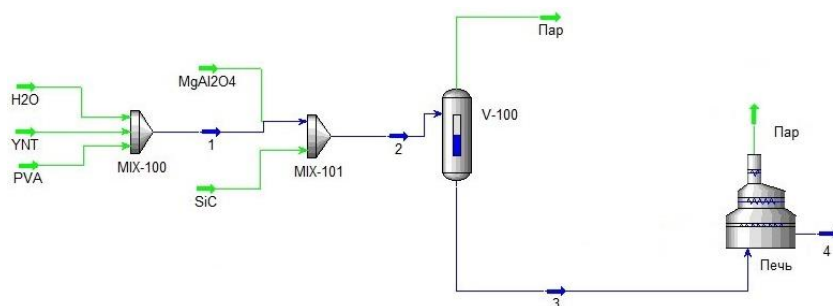


Рисунок 13 – Технологическая схема получения SiC-MgAl₂O₄-УНТ

Была разработана технологическая схема получения композита. На рисунке 13 представлена технологическая схема получения SiC-MgAl₂O₄-УНТ с использованием пакета UniSim Design.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведено исследование кинетических и термодинамических параметров процесса кристаллизации матрицы в системе Al₂O₃-ZrO₂(Y₂O₃) методом гетерогенного соосаждения: определено влияние температуры осадителя и избытка оксигидратов; установлено, что средний размер ОКР нелинейно возрастает с увеличением температуры синтеза в интервале [950-1250 °С]. Полученный порошок эвтектического состава в системе оксид алюминия и диоксид циркония, стабилизированный иттрием, может быть использован в качестве матрицы или упрочняющих добавок для получения керамических композиционных материалов.

2. Получен порошок алюмомагнезиальной шпинели. Полученный порошок является монофазным и представлен кубической структурой шпинели, используется как активирующая добавка при спекании с карбидом кремния.

3. Проведено исследование двухстадийного процесса искрового плазменного спекания композита Al₂O₃-ZrO₂(Y₂O₃)-УНТ. Полученный порошок эвтектического состава использовался в качестве матрицы. Варьировали темпом нагрева на 1-ой стадии, температурой спекания и временем выдержки.

4. Проведено исследование трехстадийного процесса искрового плазменного спекания композита SiC-MgAl₂O₄-УНТ. Варьировали концентрацией УНТ (1, 2, 3 об.%), температурой спекания 1700 °С-1800 °С, временем выдержки на стадии 3.

5. Построено математическое описание процесса спекания керамоматричных композитов, состоящее из уравнений:

1) интегро-дифференциального уравнения баланса числа пор в композите с учетом явлений: уменьшения («залечивания») поры, коалесценции пор;

2) уравнения в частных производных 1-го порядка – баланса числа зерен по размерам в композите, учитывающем явление рекристаллизации зерна.

Движущие силы и функциональные зависимости для кинетических коэффициентов были определены для каждой стадии процесса спекания.

6. Были построены разностные схемы, представляющие «Z» и зеркальную «Z» схемы для решения уравнений математической модели со 2-м порядком аппроксимации по времени и размеру, и являющиеся абсолютно устойчивыми.

7. Создан программный комплекс, состоящий из программных модулей расчета уравнений плотности распределения пор по размерам, плотности распределения зерен по размерам.

8. На основании проведенных экспериментальных исследований и математического моделирования процесса искрового плазменного спекания композитов на основе кислородных и бескислородных матриц найдены оптимальные условия их получения, обеспечивающие свойства:

- для композита $Al_2O_3-ZrO_2(Y_2O_3)$ -УНТ пористость 0,12 %, прочность на изгиб 998 МПа, микротвердость 17,7 ГПа, коэффициент трещиностойкости $7,3 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$;

- для композита $SiC-MgAl_2O_4$ -УНТ пористость 0,26 %, прочность на изгиб 515 МПа, микротвердость 26 ГПа, коэффициент трещиностойкости $7,2 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, убыль массы 2,1 %, коэффициент теплопроводности 54 Вт/(мК);

- для композита $SiC-B$ прочность на изгиб 240 МПа, микротвердость 26,4 ГПа, коэффициент трещиностойкости $5,1 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$, убыль массы (жаростойкость) $\sim 0,19$ %.

9. Свойства полученных керамоматричных композитов сравнимы со свойствами мировых аналогов, а по ряду показателей значительно их превосходят.

10. Разработана технологическая схема получения композита $SiC-MgAl_2O_4$ -УНТ.

Результаты исследований могут быть внедрены в российское производство получения функциональных композиционных материалов.

СПИСОК РАБОТ, ОПУБЛИКОВАННЫХ АВТОРОМ

1. Koltsova E.M. To the question of determining the limiting particle size of corundum during grinding / E.M. Koltsova, M.A. Babkin, A.S. Shaneva, N.A. Popova, E.V. Zharikov // International Journal of Mechanical Engineering and Robotics Research. – 2020. – Vol. 9. – №. 2. – P. 207-211. DOI 10.18178/ijmerr.9.2.207-211 (*Scopus*).
2. Koltsova E. Modeling and optimization of the fabrication of Al₂O₃-based ceramocomposites reinforced with carbon nanotubes / E. Koltsova, N. Mamonova, A. Shaneva, M. Babkin, N. Popova, E. Zharikov // Materials Science Forum. – 2020. – Vol. 995. – P. 27-33. DOI 10.4028/www.scientific.net/MSF.995.27 (*Scopus*).
3. Шанева А. С. Исследование и математическое моделирование процесса получения керамоматричного композиционного материала на основе карбида кремния, модифицированного диоксидом циркония / А.С. Шанева, С.И. Лёвина, Э.М. Кольцова, Н.А. Попова // Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Т. 34. – № 6(229). – С. 157-159.
4. Skichko E. Synthesis of carbon nanotubes by chemical vapor deposition of CH₄/H₂ mixtures: experimental study and computer modeling / E. Skichko, E. Koltsova, A. Shaneva // International Multidisciplinary Scientific GeoConference: SGEM. – 2020. – Vol.20. – №. 6.1. – P. 133-140. DOI 10.5593/sgem2020/6.1/s24.018 (*Scopus*).
5. Shaneva A. Computer simulation of porosity reduction of a ceramic composite based on an oxygen-free matrix of silicon carbide modified with partially stabilized zirconia / A. Shaneva, S. Lyovina, E. Koltsova, N. Popova // International Multidisciplinary Scientific GeoConference: SGEM. – 2020. – Vol. 20. – №. 6.1. – P. 25-31. DOI 10.5593/sgem2020/6.1/s24.004 (*Scopus*).
6. Шанева А. С. Технологическая схема процесса получения керамического композиционного материала SiC-УНТ / А.С. Шанева, Н.А. Попова, Э.М. Кольцова // Успехи в химии и химической технологии. – 2018. – Т. 32. – №. 1 (197). – С. 9-11.
7. Shaneva A. S. Mathematical modeling of spark plasma sintering of silicon carbide composite modified with carbon nanotubes / A.S. Shaneva, E.M. Koltsova, E.V. Zharikov, N.V. Mamonova, N.A. Popova // Chemical Engineering Transactions. – 2018. – Vol. 70. – P. 1807-1812. DOI 10.3303/CET1870302 (*Scopus*).
8. Mamonova N. V. Mathematical modelling of the process of spark plasma sintering of a ceramic material composite Al₂O₃-ZrO₂-Y₂O₃, modified by carbon nanotubes / N.V. Mamonova, E.M. Koltsova, E.A. Skichko, A.S. Shaneva, N.A. Popova // Chemical Engineering Transactions. – 2018. – Vol. 70. – P. 1759-1764. DOI 10.3303/CET1870294 (*Scopus*).
9. Shaneva A. Research and mathematical modeling of the process of obtaining a nanocomposite of SiC-CNT / A. Shaneva, A. Zhensa, E. Zharikov, N. Popova, E. Koltsova // International Multidisciplinary Scientific GeoConference: SGEM. – 2018. – Vol. 18. – №. 6.1. – P. 425-432. DOI 10.5593/sgem2018/6.1/S24.057 (*Scopus*).
10. Кириллов Н.Д. Моделирование физико-механических свойств нанокompозита на основе оксида алюминия, армированного углеродными нанотрубками / Н.Д. Кириллов, Э.М. Кольцова, А.С. Шанева, А.П. Соколов // XVII Всероссийская молодежная научная конференция с элементами научной школы -

"Функциональные материалы: синтез, свойства, применение", посвященная 110-летию со дня рождения член.-корр. АН СССР НА Торопова. – 2018. – С. 220-221.

11. Шанёва А.С. Исследование и математическое моделирование процесса получения керамического композиционного материала SiC-УНТ / А.С. Шанёва, Н.А. Попова, Э.М. Кольцова // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 31. – №. 8 (189). – С. 42-44.

12. Шанева А.С. Исследование и математическое моделирование процесса получения нанокompозита на основе карбида кремния, армированного углеродными нанотрубками / А.С. Шанева, Э. М. Кольцова, Н. А. Попова // Химическая технология функциональных наноматериалов: сборник материалов международной конференции со школой и мастер-классами для молодых ученых, Москва, 30 ноября – 01 декабря 2017 года / под ред. Е. В. Юртова. – Москва: Издательский центр РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2017. – С. 289-291.

13. Кольцова Э.М. Нанокompозиты, армированные углеродными нанотрубками: синтез, моделирование, оптимизация / Э.М. Кольцова, Н.А. Федосова, Н.А. Попова, А.С. Шанёва // VI Всероссийская конференция по наноматериалам с элементами научной школы для молодежи. – 2016. – С. 504-505.

14. Fedosova N.A. Spark Plasma Sintering Simulation of Alumina Composite Modified with Carbon Nanotubes / N.A. Fedosova, E.M. Koltsova, E.V. Zharikov, I.I. Mitrichev, A.S. Shaneva // Chemical Engineering Transactions. – 2016. – Vol. 52. – P. 979-984. DOI 10.3303/CET1652164 (*Web of Science, Scopus*).

15. Шанева А.С. Технологические схемы получения керамического композитного материала Al₂O₃-УНТ в промышленном масштабе / А.С. Шанева, Н.А. Федосова, Э.М. Кольцова // Сборник материалов Российско-Швейцарского семинара «От фундаментальных исследований к коммерциализации научных идей» под ред. Меньшутиной Н.В. – М: РХТУ им. Д.И.Менделеева, Москва, 26-27 мая 2016. – С.68-69.

16. Кольцова Э.М. Проектирование технологической схемы вакуумного спекания керамоматричного композита, модифицированного углеродными нанотрубками / Э.М. Кольцова, А.С. Шанева // Молодежь в науке: новые аргументы. – 2016. – С. 78-81.

17. Шанева А.С. Расчеты материальных балансов всех стадий лабораторного и промышленного получения керамического композитного материала Al₂O₃-УНТ / А.С. Шанева, Н.А. Федосова, Э.М. Кольцова // Успехи в химии и химической технологии. – 2016. – Т. 30. – № 4(173). – С. 42-44.

18. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2021663707. Программный модуль процесса искрового плазменного спекания композита SiC-УНТ / Шанева А.С., Кольцова Э.М.; заявитель и патентообладатель Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева - № 2021662843; заявл. 13.08.2021; опубл. 20.08.2021.