

На правах рукописи



Товпинец Александр Олегович

**Модель деформируемого многокомпонентного
дисперсного тела с учетом механохимического
взаимодействия и спекания компонентов**

Специальность

1.1.8 - Механика деформируемого твердого тела

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Калининград

2025

Работа выполнена в Федеральном государственном автономном образовательном учреждении высшего образования «Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта»

Научный руководитель: **Дмитриева Мария Александровна**
доктор физико-математических наук, доцент,
профессор высшей школы киберфизических систем
ОНК «Институт высоких технологий»
ФГАОУ ВО «БФУ им. И. Канта»

Официальные оппоненты: **Смолин Игорь Юрьевич**
доктор физико-математических наук, профессор,
заведующий лабораторией нелинейной механики
метаматериалов и многоуровневых систем
ФГБУН ИФПМ СО РАН

Зингерман Константин Моисеевич
доктор физико-математических наук, профессор,
заведующий кафедрой математического моделирования
и вычислительной математики ФГБОУ
ВО «Тверской государственный университет»

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования
«Казанский (Приволжский) федеральный университет»

Защита состоится «25» ноября 2025 года в 14 часов 00 минут на заседании диссертационного совета 24.1.097.01, созданного на базе Федерального государственного бюджетного учреждения науки Институт проблем машиноведения Российской академии наук по адресу: 199178, Санкт-Петербург, В.О., Большой проспект, д. 61.

С диссертацией можно ознакомиться в ОНТИ ИПМаш РАН по адресу: 199178, Санкт-Петербург, В.О., Большой проспект, д. 61, и на сайте института <https://ipme.ru/>.

Автореферат разослан « » октября 2025 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета 24.1.097.01,
доктор технических наук



Е.Б. Седакова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В настоящее время исследования в области разработки способов оценки выбора технологических режимов получения современных структурных композиционных материалов методами механохимического синтеза и спекания являются перспективными и широко востребованными в России и за рубежом. Проведение поисковых научных исследований процесса холодного (низкотемпературного) спекания, а также разработка технологических основ получения сверх низкотемпературной совместно обжигаемой керамики входит в актуальный перечень для реализации проектов от крупных отечественных организаций реального сектора экономики.

Анализируя научные источники последних годов можно сделать вывод, что актуальное направление развития ряда фундаментальных задач в механике деформируемого твердого тела для материалов, претерпевающих механохимические превращения и спекание, заключается в исследовании связи их структуры и физико–механических свойств, прогнозирования диаграмм состояния, предсказания стабильных фаз и их термодинамических свойств.

Развитие современной механики деформируемых многокомпонентных полидисперсных химически реагирующих тел применительно к научному обеспечению технологий подготовки, механохимического синтеза и спекания материалов, объединяет компьютерное моделирование, механику порошковых материалов, микромеханику композиционных материалов, теории тепло- и массообмена дисперсных систем, химическую кинетику и спекание дисперсных компонентов. Это требует развития и разработки новых моделей и методов анализа для решения связанных задач механики деформируемого твердого тела, которые не имеют прямого аналитического решения.

Степень разработанности темы исследования. Изучением процессов синтеза и спекания дисперсных материалов, особенностей механического поведения гетерогенных материалов, и исследованиями свойств многокомпонентных материалов с позиций микромеханики композиционных материалов занимались многие известные ученые: А.Г. Мержанов, А.С. Штейнберг, Ю.А. Гордополов, В.В. Скороход, Р. Кристенсен, В.Ф. Нестеренко, Г.Д. Шермергор, Р. Беслер, Я. Абуди, В.Э. Вильдеман, Ю.В. Соколкин, А.А. Ташкинов, Г.А. Ванин и многие другие. Результаты исследований показывают, что такие особенности, как многофазность, многостадийность и многовариативность физико-химических процессов являются поведенческими чертами реагирующих дисперсных тел. Привычные начальные допущения деформируемых систем включают в себя постулирование начальных нулевых напряжений, но для спекаемых химических реагирующих систем, из-за характерного появления начальных напряжений в отдельных

компонентах композитов, важное значение несут напряжения в матрице композиционного материала после охлаждения спеченной керамики.

Влияние механической активации на режимы и условия взаимодействия в различных порошковых системах исследовано Е.Г. Аввакумовым, С.С. Банановым, В.В. Болдыревым, К.Н. Егорычевым, Н.С. Ениколопяном, М.А. Корчагиным, Н.З. Ляховым, М.А. Мейерсом, Н.Н. Тадхани, В.С. Трофимовым и др. Повышение реакционной способности компонентов путем динамического компактирования реагирующих порошковых смесей обеспечивает условия запуска химических превращений.

Различным современным моделям по исследованию механики композиционных материалов посвящены работы А.А. Мовчана, И.В. Мишустина, И.Ю. Смолина, Д.Б. Волкова-Богородского, Л.А. Бохоевой, К.М. Зингермана, Е.Л. Гусева, М.В. Китаева и др. Исследования устойчивости процессов деформирования методами математического моделирования описаны в работах Д.В. Георгиевского, Е.Н. Сосенушкина, А.И. Швейкина, С.Б. Языева и др. Исследованию свойств керамических материалов в процессе синтеза и низкотемпературного спекания посвящены работы С.В. Смирнова, А.И. Крылова, М.А. Гольдберг и др. Анализируя многочисленные публикации, можно заключить, что применение методов компьютерного моделирования в качестве инструмента для исследований является перспективным и значимым.

Решению связанных задач механохимии посвящены современные работы А.Б. Фрейдина, Е.Н. Вильчевской, Н.Ф. Морозова и др. В работах рассмотрены краевые задачи для случая локализованных химических реакций.

До настоящего времени практически все исследования в области физики спекания были направлены на исследования способов получения материалов с уже известным набором конечных характеристик изделий. Остается открытым вопрос о способах управления процессами формирования структуры композита посредством направленного изменения характеристик режимов спекания, таких как уплотнение, прогрев, выдержка, а также исходных параметров спекаемых компактов – пористость, распределение концентраций компонентов, плотность упаковки и прочее.

В.Н. Лейциным, М.А. Дмитриевой разработан подход компьютерного моделирования механохимических процессов в реагирующих порошковых материалах в условиях статического и динамического термомеханического воздействия.

В настоящем диссертационном исследовании подход компьютерного моделирования расширен для решения актуальных задач исследования поведения дискретных деформируемых сред при механических и тепловых воздействиях; изучения определяющих факторов и режимов подготовки исходных многокомпонентных и полидисперсных механохимически реагирующих компактов; про-

гнозирования структурного состояния, оценки усадки и физико-механических характеристик в процессе механохимического синтеза и спекания исходных дисперсных компонентов.

Целью работы является исследование закономерностей уплотнения многокомпонентных дисперсных тел в процессе спекания и механохимического синтеза, формирования структуры и механических свойств низкотемпературной керамики.

Основными задачами работы являются:

1. Исследование технологических условий достижения требуемых физико-механических характеристик в смесевых механохимически реагирующих и/или спекаемых дискретных многокомпонентных деформируемых телах.

2. Развитие подхода компьютерного моделирования связанных физико-химических процессов, сопровождающих деформирование дискретных многокомпонентных материалов, механохимические превращения и спекание.

3. Исследование определяющих факторов и закономерностей формирования структуры низкотемпературного керамического материала (LTCC – для микроэлектроники) с учетом деструкции связующего, деформирования и остаточных напряжений с целью прогнозирования режимов спекания конечного продукта с необходимым набором свойств и требуемой структурой.

4. Исследование процессов затухания механохимической реакции с учетом локальной переупаковки частиц в динамически уплотняемом порошковом теле типа Zr-B.

Методология и методы исследования. Теоретические исследования процессов спекания керамических материалов базируются на результатах В.В. Скорохода, М. Доста, Р. Беслера. Свойства структурно-неоднородных дисперсных материалов оцениваются с использованием подходов микромеханики композиционных материалов. Особенности процессов синтеза исследованы в ходе вычислительного эксперимента. Теоретическая модель М.А. Дмитриевой и В.Н. Лейцина, описывающая физико-химические процессы в дискретных многофазных материалах с учетом связанных физическо-химических процессов использована, как основа для развития моделирования процессов синтеза и спекания композиционных материалов с учетом наличия в исходной смеси компонентов различной формы и дисперсности, а также промежуточного технологического этапа удаления связующего шликера.

Все вычислительные эксперименты проведены с использованием авторских программ моделирования связанных процессов спекания низкотемпературных композиционных материалов и оценки остаточных напряжений в матрице низкотемпературных композиционных материалов при спекании. На данные программы получены свидетельства о государственной регистрации.

Научная новизна. В настоящей диссертационной работе впервые:

- Разработана модель для описания процесса термодеструкции связующего исходного компакта низкотемпературной керамики (типа LTCC - для микроэлектроники), которая позволяет оценить термокинетические характеристики процесса (выделение тепла и появление тугоплавкого остатка в результате термодеструкции). В результате этого процесса завершается формирование структуры и состава исходного компакта керамики перед спеканием.

- Получены формулы для оценки остаточных напряжений в матрице низкотемпературной керамики, определяемые разницей коэффициентов термического расширения матрицы и тугоплавких включений. Формулы использованы для оценки эффективной прочности керамики в зависимости от соотношения массовых долей исходных компонентов.

- Исследованы механизмы образования многоуровневой каркасной структуры, формируемой взаимодействующими частицами отдельных фракций тугоплавких компонентов керамики, различающихся размером частиц. Эти механизмы определяют процессы усадки и пористость в спеченном компакте. Разработан способ прогноза минимально достижимой пористости спечённого компакта на разных уровнях структуры.

- Развита экспериментальная процедура исследования структуры твердых многокомпонентных тел методами микрофокусной компьютерной рентгеновской томографии с помощью анализа восстановленной 3D модели с последующей обработкой в программном комплексе ImageJ.

- Исследованы условия затухания механохимической реакции Zr-B с учетом локальной переупаковки частиц при динамическом нагружении порошкового компакта. Показано, что затухание происходит за счет смены агрегатного состояния компакта из упругопластического в вязкопластическое в результате появления расплава на поверхности частиц легкоплавкого компонента.

- Полученные результаты обеспечили развитие комплексного подхода к исследованию влияния исходных характеристик многокомпонентных полидисперсных компактов на физико-механические характеристики деформируемых тел, которые модифицируются в процессе механического воздействия, механохимического синтеза и спекания компонентов. Комплексный подход расширен включением связанных задач спекания низкотемпературной керамики.

Теоретическая значимость полученных результатов определяется решением фундаментальной проблемы описания состояния твердого деформированного дисперсного тела с компонентами, способными к механохимическим превращениям и/или спеканию, в процессе термического и динамического нагружения, а также развитием теоретического подхода для обоснования технологических ре-

жимов получения новых низкотемпературных композиционных керамических материалов.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в том, что развитый комплексный подход исследования влияния исходных характеристик многокомпонентных механохимически реагирующих полидисперсных компактов на физико-механические характеристики деформируемых тел, изменяющихся при внешнем термомеханическом воздействии в процессе механохимического синтеза и спекания компонентов позволил разработать рекомендации по управлению процессами формирования структуры композита посредством направленного изменения характеристик режимов химических превращений и спекания, таких как, уплотнение, прогрев, выдержка, а так же параметров исходных порошковых компактов – пористость, распределение концентраций компонентов и их фракционного состава, плотность упаковки и прочее. Разработанная модель позволяет определять технологические режимы, которые способны существенно повысить качество получаемых изделий, оптимизировать технологические режимы ударного синтеза порошкового тела типа Zr-B с максимальной степенью химических превращений компонентов.

Положения, выносимые на защиту:

1. Подход к обоснованию технологических режимов получения композиционных материалов, получаемых методами механохимического синтеза и спекания на основе развитой модели деформируемого многокомпонентного и полидисперсного тела с учетом механохимического взаимодействия и спекания компонентов.

2. Предложенный метод оценки локальных остаточных напряжений в матрице спечённого компакта низкотемпературной керамики с учетом тугоплавких продуктов термодеструкции связующего позволяет спрогнозировать зоны возможного появления дефектов и трещин в матрице и добиваться выполнения критериев прочности.

3. В формирование структуры спечённого компакта решающий вклад вносит возможность образования субструктуры контактирующих частиц отдельных фракций тугоплавких керамических компонентов смеси, определяемая, главным образом, параметрами исходной дисперсии.

4. Экспериментальный подход оценки структуры многокомпонентных материалов с привлечением методов микрофокусной компьютерной рентгеновской томографии.

Степень достоверности результатов. Достоверность результатов применения разработанного комплексного подхода компьютерного моделирования подтверждена решением задач, имеющих аналитическое решение или задач, согласованных с условиями известных экспериментальных работ, а также удовлетво-

рительным соответствием результатов моделирования и экспериментальных данных.

Апробация работы. Основные результаты и положения диссертационной работы были доложены и обсуждены на научно-технических конференциях и симпозиумах регионального, всероссийского и международного уровней: Научный семинар ИМСС УрО РАН (Пермь, 2023 г.); Научный семинар ИПМАШ РАН (Санкт-Петербург, 2022 г.); VIII Международная конференция «Интеграция, партнёрство и инновации в строительной науке и образовании» (IPICSE-2022) (Москва, 2022 г.); VI международная научно-практическая конференция «Современные строительные материалы и технологии 2021» (Калининград, 2021 г.); X Всероссийская научная конференция «Актуальные проблемы современной механики сплошных сред и небесной механики – 2020» (Томск, 2020), VIII Всероссийская научно-практическая конференция с международным участием «Перспективные материалы с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций. Химия нефти и газа: добыча, подготовка, транспорт нефти и газа» (Томск, 2019), XI Международная научно-техническая конференция ассоциации технологов-машиностроителей «Инновационные технологии машиностроения в транспортном комплексе» (Калининград, 2019), International conference on modern technologies and materials of new generations (Tomsk, 2017), VII Международная молодежная научная конференция "Актуальные проблемы современной механики сплошных сред и небесной механики - 2017" (Томск, 2017), Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Современные технологии и материалы новых поколений» (Томск, 2017), Третий междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием «Новые материалы» (Москва, 2017), International conference on advanced materials with hierarchical structure for new technologies and reliable structures - AMHS (Tomsk, 2017), IX всероссийская научная конференция, посвященная 55-летию полета Ю. А. Гагарина «Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики» (Томск, 2016), Fourteenth Annual Conference YU-COMAT (Herceg Novi, 2012), VIII Международная научная конференция «Инновации в науке и образовании - 2010» (Калининград, 2010) и др.

Публикации. Результаты работы опубликованы в 16 работах, из них: 4 в рецензируемых научных изданиях согласно перечню ВАК, 3 статьи в журналах, включенных в международные реферируемые базы данных Scopus и Web of Science, получены 2 свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Результаты кандидатской диссертации внедрены в производственную практику ООО «Профтехнологии» при проектировании строительных наполненных полидисперсных композитов (Технический акт внедрения от 02.10.2023), а также

в учебный процесс при подготовке магистров по направлению 08.04.01 «Строительство» и аспирантов по специальности 1.1.8 «Механика деформируемого твердого тела» (Акт внедрения от 02.03.2023).

Личный вклад автора в получении результатов, изложенных в диссертации, заключается в развитии комплексного подхода компьютерного моделирования; реализации вычислительных экспериментов по оценке минимальной пористости и анизотропии усадки порошкового слоя в процессе спекания, определению остаточных напряжений; обработке и интерпретации полученных результатов; представлении результатов проведенных исследований в виде научных публикаций и докладов на конференциях.

Соответствие паспорту заявленной специальности. Тема и содержание диссертационной работы соответствует формуле и паспорту специальности 1.1.8. «Механика деформируемого твердого тела» в пунктах 7 – «Механохимия, теория структурных и фазовых переходов в твердых телах», 4 – «Механика композиционных материалов и конструкций, механика интеллектуальных материалов», 5 – «Мезомеханика многоуровневых сред со структурой», 6 – «Микромеханика, наномеханика, механика дискретных сред», 11 – «Математическое моделирование поведения дискретных и континуальных деформируемых сред при механических, тепловых, электромагнитных, химических, гравитационных, радиационных и прочих воздействиях».

Диссертационная работа выполнена в лаборатории фундаментального и прикладного материаловедения инженерно-технического института ФГАОУ ВО «Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта» в рамках проекта «Прикладные научные исследования в области низкотемпературной керамики на основе микронных, субмикронных и наноразмерных порошковых составов» ПНИ Минобрнауки России № «RFMEFI57814X0027»; грантов Российского фонда фундаментальных исследований «12-01-90818-мол_рф_нр» и «12-01-09338-моб_з»; Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 годы в рамках мероприятия 1.4 «Развитие внутрироссийской мобильности научных и научно-педагогических кадров путем выполнения научных исследований молодыми учеными и преподавателями в научно-образовательных центрах».

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 3х глав, заключения, списка литературы и 3х приложений. Работа изложена на 133х страницах машинописного текста, включая 32 рисунка и 10 таблиц. Список литературы представлен 133 источниками.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении описано современное состояние области исследования и обоснована актуальность работы. Сформулирована постановка решаемой в рамках диссертационного исследования проблемы, определена цель и поставлены задачи. Раскрыты научная новизна диссертационной работы, теоретическая и практическая значимость полученных результатов, а также сформулированы положения, вынесенные на защиту.

Первая глава диссертации посвящена обзору современного состояния вопроса по решению связанных задач исследования особенностей протекания синтеза и низкотемпературного спекания дисперсных реагирующих тел, в также способов и инструментов для исследования протекающих процессов. Представлен взятый за основу базовый подход компьютерного моделирования, созданный для исследования механохимических процессов в ударно-нагружаемых дисперсных материалах, способных к экзотермическим химическим превращениям. Описаны физическая и математическая постановка базовой модели, комплекс решаемых связанных задач. Обоснована актуальность развития компьютерной модели механохимических процессов в нагруженных реагирующих дисперсных материалах, способных к экзотермическим механохимическим превращениям; преимуществом данной модели является возможность ее расширяемости и дополняемости новыми расчётными модулями. Изучение влияния морфологии и дисперсности порошковых материалов на кинетику и механизмы тепло и массопереноса в них при спекании позволит дать более полное описание процессов и прогнозировать механические и физические характеристики получаемых материалов.

Во второй главе описано расширение базовой модели. Физико-математическая постановка дополнена учетом кинетики спекания, наличия полидисперсности, оценки локальных остаточных напряжений в матрице спеченного тела. Решение задач реализовано в новых программных модулях, учитывающих образование твердофазного каркаса на различных иерархических уровнях в процессе спекания частиц исходных компонентов; а также позволяющих прогнозировать структурное состояние, проводить оценки усадки и физико-механических характеристик деформируемых многокомпонентных тел в процессе спекания исходных дисперсных компонентов. Получено уравнение для локальной оценки остаточных напряжений в матрице спеченного тела после остывания. Развита алгоритм решения связанных многопараметрических задач механохимического синтеза и спекания и построена схема реализации разработанного алгоритма. Представлены результаты вычислительных экспериментов.

Первая комплексная задача в рамках развитого подхода решалась для исследования связанных процессов спекания низкотемпературной совместноспекает-

мой керамики. Исследованы особенности формирования исходных компактов керамики и влияния исходных характеристик (концентраций компонентов, пористости, термодеструкции связующего, наличия остаточных напряжений) на структуру и свойства низкотемпературной совместно спекаемой керамики (Low Temperature Co-Fired Ceramic, LTCC - низкотемпературная совместно обжигаемая керамика для микроэлектроники). В качестве исходных компонентов рассматривались: боросиликатное стекло (матрица), $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ (тугоплавкий наполнитель), полиорганосилоксан (связующее). Целью задачи являлось определение режимов и особенностей получения низкопористого тела.

Эффективные характеристики спеченной керамики определяются макроскопической структурой исходного компакта, распределением в нем компонентов и пор, неоднородностью концентраций, фазового и фракционного состава исходных компонентов. В промышленном производстве каждый исходный слой формируется шликерным литьем с последующей просушкой. При этом происходит процесс термодеструкции связующего. Распад выбранного в качестве связующего полиорганосилоксана происходит с образованием газофазных продуктов распада и кристаллического остатка SiO_2 . Это приводит к образованию добавочной пористости и увеличению концентрации тугоплавких компонентов, наряду с $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$.

При моделировании представительный объем среды включает в себя дисперсный слой и межслойный интерфейс – рисунок 1 а) – выделен прямоугольником. Модельная структура исходного тела представляется набором представительных объемов – рисунок 1 б).

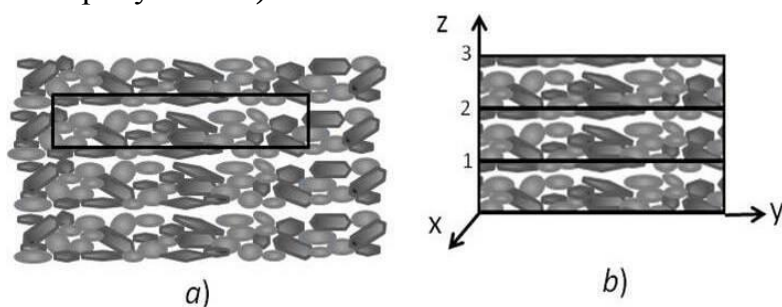


Рисунок 1 – Представительный объем и модельное тело низкотемпературной керамики.

Модельный порошковый компакт представляется двухкомпонентной порошковой смесью частиц тугоплавкого компонента - $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ и легкоплавкого компонента - боросиликатного стекла, консолидированных связующим - полиорганосилоксаном. Для совокупности представительных объемов исходных дисперсных компонентов решается задача теплопереноса со стоками тепла, характеризующими затраты на термодеструкцию связующего. После чего пересчитываются концентрации исходных компонентов и пор. Все параметры состояния моде-

лируемого тела в каждый момент времени и в каждом микрообъёме модельной структуры уточняются итерационно. Полученные концентрации и пористость далее используются, как исходные параметры моделируемого тела.

Механическое поведение спеченной керамики определяется возможностью возникновения остаточных напряжений в матрице спеченного тела. Это вызвано разностью коэффициентов термического расширения дисперсных компонентов и матрицы. С учетом появления тугоплавкого кристаллического остатка, в результате термодеструкции связующего, последний необходимо учитывать при оценке остаточных термических напряжений в матрице спеченной керамики наряду с дисперсным $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$.

С использованием классического подхода термоупругости в диссертационной работе получено выражение для оценки локальных остаточных напряжений в матрице спеченного тела:

$$\sigma_T = \int_{T_0}^{T_p} K_{glass}(T) \left[\frac{\beta_{glass}(T)C_{glass} - \beta_{ceramics}(T)C_{ceramics}}{C_{glass} + C_{ceramics}} + \frac{\beta_{glass}(T)C_{glass} - \beta_{SiO_2}(T)C_{SiO_2}}{C_{glass} + C_{SiO_2}} \right] dT,$$

где $K_{glass}(T)$ – температурная зависимость упругого объемного модуля матрицы спекаемой керамики (легкоплавкого компонента); $\beta_{glass}(T)$, $\beta_{ceramics}(T)$, $\beta_{SiO_2}(T)$ – температурные зависимости коэффициентов термического объемного расширения матрицы, тугоплавкого компонента и твердокристаллического продукта термодеструкции связующего; C_{glass} , $C_{ceramics}$, C_{SiO_2} – объемные концентрации матрицы, дисперсного тугоплавкого компонента и твердокристаллического продукта термодеструкции связующего.

Результаты вычислительных экспериментов по оценке остаточных напряжений в матрице низкотемпературной керамики сведены в таблице 2.

Таблица 2 - Осредненные остаточные напряжения.

Состав №	$M_{ceramics}$, массовая %	M_{glass} , массовая %	M_{glue} , массовая %	σ_T , МПа
1	40	30	30	152.8
2	40	40	20	49.1
3	40	45	15	11.8
4	30	40	30	17.5
5	30	50	20	-2.3
6	30	55	15	-20.7

Как видно из полученных результатов, для различных составов исходных компонентов возможно появление как растягивающих, так и сжимающих значений остаточных напряжений в матрице спеченной керамики, управлять которыми можно, варьируя химический состав стекла и концентрации компонентов.

На рисунке 2 представлены распределения объемных концентраций компонентов смеси по толщине моделируемого спеченного образца при разных массовых составах компонентов в исходном компакте: *a)* $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ – 40 масс.%, боросиликатное стекло – 40 масс.%, полиорганосилоксан (связующее) – 20 масс.%; *b)* $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ – 30 масс.%, боросиликатное стекло – 50 масс.%, полиорганосилоксан (связующее) – 20 масс.%. В обоих случаях пористость и среднеквадратичное отклонение объемных концентраций компонентов в исходном компакте задаются одинаковыми.



Рисунок 2 - Распределение объемных концентраций компонентов при пористости $\Pi=0,1$.

Области, ограниченные пунктирными линиями, представляют собой межслойные интерфейсы моделируемых слоев с высоким содержанием тугоплавкого компонента $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ и низким содержанием легкоплавкого компонента. Промежутки А – В являются внешними границами модельной ячейки периодичности.

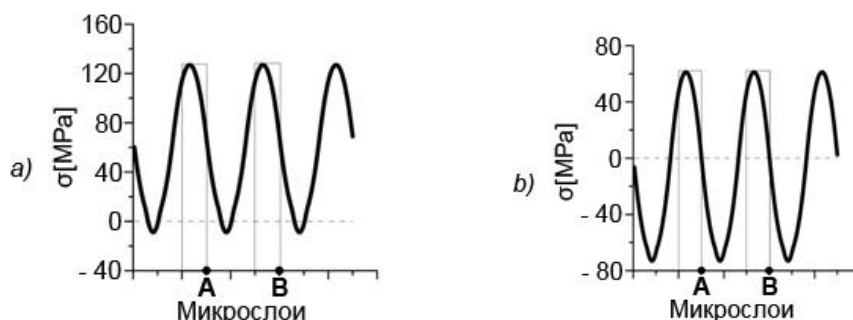


Рисунок 3 – Распределение локальных остаточных напряжений.

На рисунке 3 показаны результаты по оценке остаточных напряжений в матрице спеченной керамики для исходных модельных составов *a)* и *b)* рисунка 2.

Наличие значительных растягивающих напряжений, превышающих предел прочности в межслойных интерфейсах (областях, ограниченных тонкими линиями) способно вызвать появление дефектов и трещин в матрице моделируемого тела. Изменением соотношения массовых долей исходных компонентов можно существенно изменять величины остаточных напряжений и добиваться выполнения критериев прочности. Для состава *b)* величины растягивающих напряжений в межслойном интерфейсе оказываются практически в 2 раза меньше, чем

для состава *a*). Кроме того, в керамике, спеченной из состава *b*) прогнозируются значительные локальные сжимающие напряжения, которые, в свою очередь, могут препятствовать развитию дефектов.

Для выявления режимов получения низкопористой керамики при спекании исследовались возможности достижения максимальной плотности упаковки частиц тугоплавких компонентов. Для монодисперсного и непрерывного по размерам распределения частиц невозможно достичь плотной упаковки. В этой связи в модели дисперсной среды учитывается возможность использования различных по величине фракций тугоплавких компонентов.

Согласно работам Ю.М. Придатко, Л.В. Королева и В.М. Готовцева для максимально плотной упаковки частиц композиционного материала достаточно использования частиц трех фракций. При моделировании рассмотрена трехфракционная смесь частиц тугоплавкого компонента. Для определения модельных размеров отдельных фракций частиц тугоплавкого компонента принимается условие на соотношение размеров частиц соседних фракций: $d_{i-1} < 0.25 d_i$.

При достижении плотной упаковки происходит формирование субструктуры контактирующих тугоплавких частиц. Проведен анализ данного процесса для отдельных фракций частиц.

На производстве исходный компакт керамики нельзя прессовать из-за важных электронных включений, поэтому при моделировании принимается, что предельная объемная концентрация крупных частиц каждой фракции не превышает максимальную концентрацию, достижимую при насыпной плотности частиц отдельной фракции $C_{bd} = C_{bd i}$, где $i = max, midi, mini$, рассмотренных трех фракций.

Для частиц фракции максимального размера проводится следующий анализ:

Принимается, что объемная концентрация частиц максимального размера не может быть больше насыпной концентрации этих частиц $D_{max} \cdot C_{Refractory} / (1 - C_p) \leq C_{bd max}$.

Тогда можно оценить минимальную концентрацию пор для достижения насыпной плотности $C_{p1} = 1 - D_{max} \cdot C_{Refractory} / C_{bd max}$.

При исходной концентрации пор большей минимальной - $C_p > C_{p1}$ можно оценить минимальную достижимую пористость спеченного компакта $P_{min1} = C_p - C_{p1}$

При выполнении локального условия $C_p < C_{p1}$ формирование субструктуры крупными частицами не происходит. В таком случае формирования субструктуры спекаемого тела возможно тугоплавкими частицами средних размеров, а далее и на микроуровне. Тогда достижимая минимальная локальная пористость

будет оцениваться по $P_{min2} = (C_P - C_{p2})(1 - \varphi_0 \cdot D_{max} \cdot C_{Refractory})$, когда $C_P > C_{p2}$ и $P_{min3} = (C_P - C_{p3})(1 - \varphi_0 \cdot (D_{max} + D_{midi}) \cdot C_{Refractory})$, если $C_P > C_{p3}$ соответственно.

Полученный результат можно обобщить на число фракций частиц свыше трех. Данный анализ позволяет провести оптимизацию фракционного состава частиц тугоплавких компонентов и исходной пористости спекаемого тела.

В таблице 3 представлено распределение фракционного состава частиц тугоплавкого компонента для трех модельных составов. Фракции частиц, характеризуемые размерами d_{max} , d_{midi} и d_{mini} , относятся к «крупным» частицам по возможности формировать твердый каркас тугоплавких компонентов спекаемого тела на различных структурных уровнях. Считается что, фракция d_{nano} формирует и модифицирует характеристики дисперсной среды, фактически присоединяясь к ней.

Таблица 3 - Распределение по размерам частиц тугоплавких компонентов модельных составов.

а)		б)		в)	
Размеры фракций, мкм	Объемная доля фракций	Размеры фракций, мкм	Объемная доля фракций	Размеры фракций, мкм	Объемная доля фракций
$d_{max} = 16,0$	$D_{max} = 0,88$	$d_{max} = 16,0$	$D_{max} = 0,03$	$d_{max} = 16,0$	$D_{max} = 0,02$
$d_{midi} = 4,0$	$D_{midi} = 0,03$	$d_{midi} = 4,0$	$D_{midi} = 0,88$	$d_{midi} = 4,0$	$D_{midi} = 0,03$
$d_{mini} = 1,0$	$D_{mini} = 0,02$	$d_{mini} = 1,0$	$D_{mini} = 0,02$	$d_{mini} = 1,0$	$D_{mini} = 0,88$
$d_{nano} = 0,01$	$D_{nano} = 0,07$	$d_{nano} = 0,01$	$D_{nano} = 0,07$	$d_{nano} = 0,01$	$D_{nano} = 0,07$

Кинетика спекания дисперсного керамического тела определяется классическим подходом В.В. Скорохода. Используется решение из частной модельной задачи для определения пористости спеченного тела $\Pi = \Pi_0 \exp\left(-\frac{9\sigma(T)}{4r_0} \int_0^t \frac{dt}{\eta(T)}\right)$, где $\sigma(T)$ – поверхностное натяжение, r_0 – радиус частиц, $\eta(T)$ – коэффициент сдвиговой вязкости.

Для модельных составов таблицы 3 а), б) и в) варьируются максимальные значения долей фракций частиц тугоплавких компонентов D_{max} , D_{midi} и D_{mini} . Исходная пористость компакта обеспечивает формирование каркаса тугоплавких частиц на макро-, мезо- или миниуровнях в зависимости от варианта распределений. С увеличением доли легкоплавкого компонента смеси, соответственно уменьшением доли тугоплавких компонентов, уменьшается возможность формирования тугоплавкого каркаса на каком-либо иерархическом уровне.

Рассмотрены наборы модельных смесей с повышенной долей легкоплавкого компонента. Исходные модельные компакты составов а), б) и в) после удаления связующего характеризуются следующими параметрами: среднеквадратичным отклонением концентраций компонентов 15%, массовой долей легкоплавкого компонента 46% и средним относительным объемом пор 33%.

Для всех случаев смесевых составов распределения концентраций исходных компонентов совпадают. Прогноз минимальной пористости спеченных материалов показан линиями $P_{\min}$ а), $P_{\min}$ б) и $P_{\min}$ в), для составов а), б) и в) соответственно.

Прогноз структуры спеченных модельных составов: а), б) и в) приведен на рисунках 5 а), б) и в) соответственно.

Результаты показывают, что в формирование структуры спеченной низкотемпературной керамики значительный вклад вносит возможность формирования тугоплавкого каркаса фракциями тугоплавких компонентов смеси.

При использовании распределений по размерам частиц тугоплавких компонентов преимущественно крупных и средних фракций, удовлетворяющих условию ограничения на размер частиц отдельных

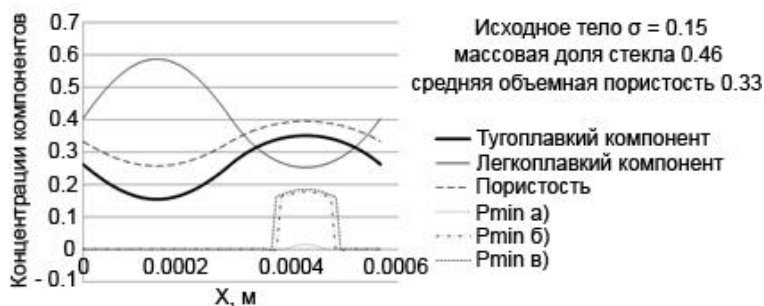


Рисунок 4 - Структура исходного тела и прогноз минимальной пористости.

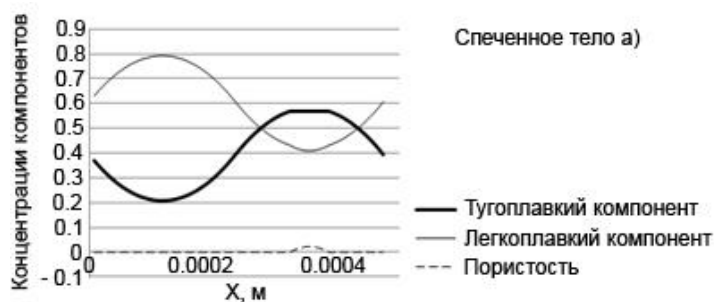


Рисунок 5 а) - Структура спеченного тела.

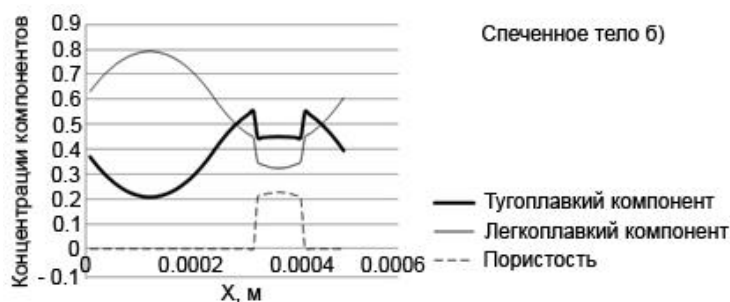


Рисунок 5 б) - Структура спеченного тела.

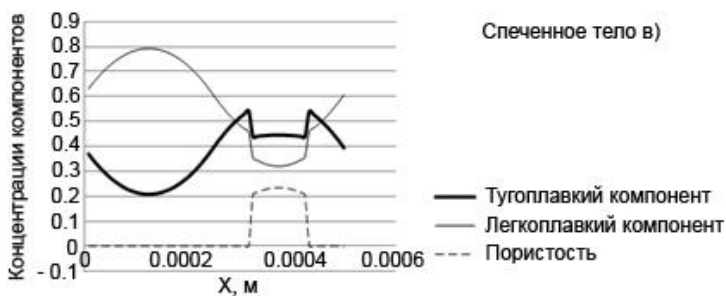


Рисунок 5 в) - Структура спеченного тела.

фракций смеси, для составов исходных компактов обеспечивается наибольшая возможность получения низкопористой керамики.

Для модельных составов: а), б) и в) таблицы 3 произведена оценка эффективных физико-механических свойств и усадки ЛТСС керамики после спекания. Локальные эффективные значения плотности, коэффициента теплопроводности, коэффициента температурного расширения, изгибной прочности оценивались по известным смесевым законам – таблица 4.

Таблица 4 - Характеристики спеченной керамики.

Физические характеристики	а)		б)		в)	
	Средняя величина	Средне-квадратичное отклонение σ	Средняя величина	Среднеквадратичное отклонение σ	Средняя величина	Средне-квадратичное отклонение σ
Плотность, кг/м ³	2929	230	2806	230	2779	220
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м К)	1.45	0.33	1.234	0.57	1.171	0.59
Коэффициент температурного расширения, 1/град	6.95E-06	1.70E-06	6.11E-06	2.40E-06	5.93E-06	2.50E-06
Изгибная прочность, МПа	167	29	159	24	157.6	22
Усадка керамики в плоскости слоя	0.10		0.10		0.10	
Усадка керамики при спекании по толщине слоя	0.16		0.13		0.12	

Значительное падение эффективных характеристик низкотемпературной керамики для дискретных систем, неспособных обеспечивать плотную упаковку частиц тугоплавких компонентов, усиливается с ростом неоднородности распределения компонентов.

Степень объемной усадки в различных мезообъемах определялась разностью между пористостью исходного компакта и величиной минимального относительного объема пор. С учетом выполнения требований трансляционной симметрии модельных ячеек периодичности наблюдается анизотропия усадки в плоскости и по толщине слоя.

Результаты проведенных исследований по оценке эффективных свойств модельных образцов подтвердили полученный ранее результат: в формировании

структуры спечённой низкотемпературной керамики решающий вклад вносит возможность формирования тугоплавкого каркаса одним из фракционных составов тугоплавких компонентов смеси.

В третьей главе для проверки достоверности результатов компьютерного моделирования представлены результаты лабораторных исследований образца спеченной керамики.

Автором диссертационной работы был развит подход исследования механизмов формирования структуры и свойств современных композиционных материалов с помощью рентгеновской компьютерной томографии. Результаты исследований показали, что разрушение контактных зон компонентов зависит от отношения размеров фракций. В случае большого количества крупных частиц наполнителя в исследуемом теле разрушение контактных зон более выражено и имеет магистральный характер. При использовании мелкого или полифракционного наполнителя контактные зоны разрушаются локально и имеют визуально меньшую площадь.

Образцы низкотемпературной керамики подготовлены сотрудниками НИИ ПММ ТГУ, г. Томск. Образец керамики был изготовлен без оптимизации по фракциям частиц и после спекания образец легко расслоился.

Структурные исследования отдельного слоя спеченного образца проводились в лаборатории фундаментального и прикладного материаловедения БФУ им. И. Канта, г. Калининград, с применением рентгеновского компьютерного томографа марки YXLON Y.Cheetah с максимальным разрешением съемки до 2 мкм. На рисунке 6 представлена восстановленная 3Д модель образца одного слоя керамики и три взаимно перпендикулярных сечения.

На этапе отливки слоя шликера из-за неравных скоростей оседания частиц разного размера происходит разделение частиц на фракции. Таким образом, исследуя структуру одного спеченного слоя низкотемпературной керамики, можно оценить степень неоднородности дискретного состава частиц исходных тугоплавких компонентов смеси для этого слоя.

Исследовалась структура отдельного слоя образца спеченной керамики, томограмма которого приведена на рисунке 6. Более светлые тона на шкале градиента серости определяют материал с наибольшим поглощением рентгеновского излучения и характеризуют частицы тугоплавкого компонента образца. Наблюдаемая кривизна образца обусловлена наличием остаточных напряжений в матрице.

Исследуемые сечения образца взаимно перпендикулярны друг другу и отмечены плоскостями на объемной модели на рисунке 6, в его правой нижней части. В поперечном сечении слоя образца (левое нижнее изображение) заметна значи-

тельная неоднородность как фракционного состава частиц тугоплавкого компонента, так и концентраций всех компонентов.

В верхней области слоя керамики, на левой верхней части рисунка 6, преобладает ультрамелкодисперсная фракция тугоплавкого компонента с низкой насыпной плотностью. Это вызвало формирование высокопористой структуры по кромке спеченного слоя образца керамики.

Структура исследуемого лабораторного образца низкотемпературной керамики не отвечает теоретическим условиям формирования плотной упаковки; для смеси, использованной для изготовления лабораторных образцов, формирование каркаса тугоплавких частиц в спеченном образце не произошло. Структура спеченного лабораторного образца согласуется с теоретическими исследованиями структуры модельного компакта, представленного на рисунках 5 б), 5 в).

Приведенные во 2 главе результаты компьютерного моделирования согласуются с данными лабораторных экспериментальных исследований образцов спеченной керамики, полученными методами микрофокусной компьютерной рентгеновской томографии.

На основании проведенных теоретических и лабораторных исследований получены технологические рекомендации по спеканию низкотемпературной керамики (LTCC).

Для исследования структуры проводилась обработка изображений участков поперечного сечения модельного 3D образца с помощью программы анализа и обработки изображения ImageJ. Получены диаграммы распределений рентгеновской плотности в сочетании с рентгеновскими изображениями, позволяющие представить количественную оценку элементов структуры образца.

Проведены исследования механизмов уплотнения дисперсного компакта, с исходными компонентами Zr+V, в процессе динамического механохимического синтеза. В экспериментальных работах Ю.А. Гордополова наблюдался немонотонный характер зависимости выхода продукта химических превращений от амплитуды динамической нагрузки на порошковый компакт. С ростом нагрузки воздействия - степень выхода продукта реакции возрастала, а затем уменьшалась практически до нуля.

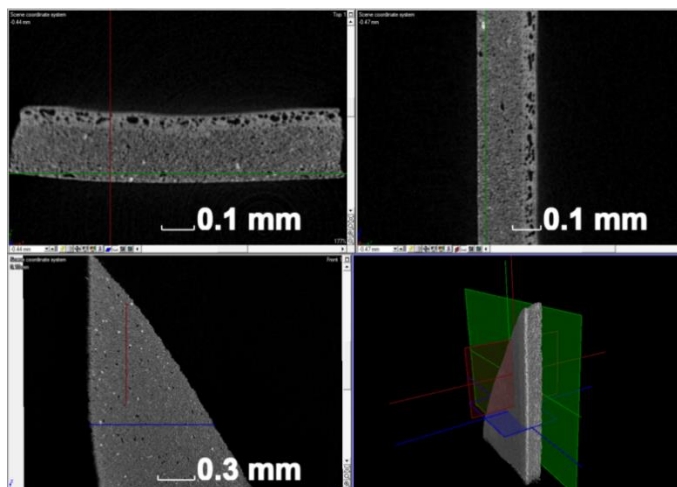


Рисунок 6 - 3D модель образца керамики и ее взаимно перпендикулярные сечения.

В качестве гипотезы предполагалось что, при достижении температур, близких к температурам плавления тугоплавких компонентов, твердофазный каркас дисперсного компакта престаает сопротивляться большим сдвиговым нагрузкам. Вязкость в моделируемом теле уточнялась с привлечением современной теории вязкости суспензии Г.С. Ходакова. При достижении критически низкого значения вязкости в локальных микрослоях деформируемого тела появляется возможность смены агрегатного состояния, вызывающей возможность переупаковки частиц в окружающие их поры. Такая смена режима уплотнения вызывает уменьшение локальной степени механической активации и приостанавливает развитие динамического инициирования химических превращений.

На рисунке 7 для четырех начальных концентраций легкоплавкого компонента

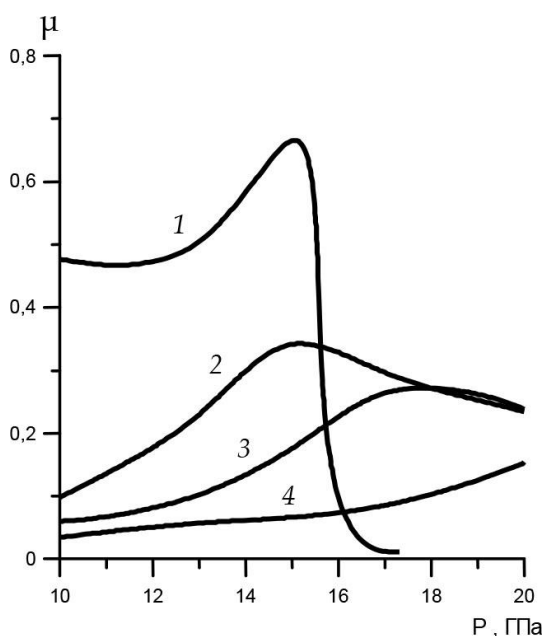


Рисунок 7 – Доля прореагировавших компонентов. 1 — $D_f = 1.47 \cdot 10^{-3}$; 2 — $D_f = 2.26 \cdot 10^{-3}$; 3 — $D_f = 3.99 \cdot 10^{-3}$; 4 — $D_f = 5.88 \cdot 10^{-3}$

представлены расчетные зависимости доли прореагировавших компонентов в зависимости от амплитуды импульса нагрузки. Результаты компьютерного моделирования приведены для следующих условий: начальная температура $T_0 = 500$ К; начальная пористость $P_0 = 0.4$; дисперсии легкоплавкого компонента $D_f = 1.47 \cdot 10^{-3}$, $2.26 \cdot 10^{-3}$, $3.99 \cdot 10^{-3}$, $5.88 \cdot 10^{-3}$; нагружение моделируется макроскопически плоским импульсом нагрузки амплитудой в диапазоне от 10 до 20 ГПа и длительностью 0.1 микросекунды. Импульс прикладывался с лицевой стороны модельного слоя. Данные приведены на момент окончания действия импульса.

Анализ полученных результатов показывает эффект снижения степени превращения реагирующих компонентов с ростом амплитуды динамического нагружения, что подтверждает возможность локальной переупаковки частиц дисперсного тела. Полученные результаты качественно и количественно согласуются с экспериментальными данными.

ВЫВОДЫ

1. Результаты компьютерного моделирования позволили описать особенности требуемых технологических режимов получения совместносжигаемой низкотемпературной керамики (LTCC – для микроэлектроники) и подобрать фракции-

онный состав частиц тугоплавких компонентов и исходную пористость спекаемого тела. Показано, что структура получаемых композиционных тел и их эффективные механические характеристики определяются эволюционирующей структурой пор, степенью усадки, кинетикой спекания, химическими превращениями, фазовыми переходами и перераспределением концентраций фракций частиц дисперсных компонентов.

2. Для оценки эффективной прочности спеченной керамики предложены формулы определения остаточных напряжений в матрице спечённого компакта низкотемпературной керамики, определяемых, в свою очередь, разницей коэффициентов термического расширения матрицы и тугоплавких включений, с учетом тугоплавких продуктов термодеструкции связующего.

3. Показано, что в формирование структуры спечённой низкотемпературной керамики решающий вклад вносит возможность образования субструктуры контактирующих частиц какой-либо фракции тугоплавких компонентов смеси, определяемая, главным образом, размерами фракций и локальным разбросом концентраций исходных компонентов.

4. Развита экспериментальная процедура исследования структуры твердых многокомпонентных деформируемых тел методами микрофокусной компьютерной рентгеновской томографии. Структура спеченной керамики определяется структурой рентгеновской плотности материала по результатам обработки изображений участков поперечного сечения модельного 3D образца с помощью программы анализа и обработки изображения ImageJ.

5. Исследованы особенности механохимического синтеза динамически уплотняемого порошкового тела типа Zr-B. Показано, что затухание (замедление и уменьшение выхода продукта реакции) с учетом локальной переупаковки частиц происходит за счет смены агрегатного состояния компакта из упругопластического в вязкопластическое в результате появления расплава на поверхности частиц легкоплавкого компонента.

Полученные результаты обеспечили развитие комплексного подхода к исследованию влияния исходных характеристик многокомпонентных полидисперсных компактов на физико-механические характеристики деформируемых тел, которые модифицируются в процессе механического воздействия, механохимического синтеза и спекания компонентов. Комплексный подход расширен включением связанных задач спекания низкотемпературной керамики: учета кинетики спекания, наличия полидисперсности, оценки локальных остаточных напряжений в матрице спеченного тела.

Основные публикации по теме диссертации опубликованы в работах:

В рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК по специальности 1.1.8.:

1. **Товпинец А.О.**, Дмитриева М.А., Лейцин В.Н., Когай А.Д. Моделирование связанных процессов, сопровождающих набор ранней прочности цементной полифракционной системой / Вычислительная механика сплошных сред. 2024. Т. 17, № 3. С. 347–361.

2. **Tovpinets A.O.**, Puzatova A.V., Dmitrieva M.A., Leitsin V.N. Study of Structural Defects Evolution in Fine-Grained Concrete Using Computed Tomography Methods / Advanced Engineering Research (Rostov-on-Don). 2024; 24(3):227–237.

3. **Товпинец А.О.**, Лейцин В.Н., Дмитриева М.А., Ивонин И.В., Пономарев С.В., Полюшко В.А., Нарикович А.С. Определяющие факторы формирования структуры низкотемпературной керамики // Физическая мезомеханика. 2017. Т. 20. № 6. С. 77-85.

4. **Товпинец А.О.**, Лейцин В.Н., Жуков Е.В., Дмитриева М.А. Моделирование процессов уплотнения реагирующей порошковой смеси Zr-B // Вестник Российского государственного университета им. И. Канта. Калининград. 2010. № 10. С. 51-55.

В журналах, индексируемых Scopus и Web of Science:

1. **Tovpinets A.O.**, Leytsin V.N., Dmitrieva M.A. Computer simulation of low-temperature composites sintering processes for additive technologies // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Сер. "International Conference "Modern Technologies and Materials of New Generations"" 2018. С. 012001.

2. **Tovpinets A.O.**, Leytsin V.N., Dmitrieva M.A., Ivonin I.V., Ponomarev S.V. Formation of green compact structure of low-temperature ceramics with taking into account the thermal degradation of the binder // AIP Conference Proceedings. Proceedings of the International Conference on Advanced Materials with Hierarchical Structure for New Technologies and Reliable Structures 2017, AMHS 2017. 2017. С. 020220.

3. **Tovpinets, A.O.**, Leytsin, V.N., Dmitrieva, M.A., Ivonin, I.V., Ponomarev, S.V. Analysis of the low temperature ceramics structure with consideration for polydispersity of initial refractory components // AIP Conference Proceedings. Proceedings of the International Conference on Advanced Materials with Hierarchical Structure for New Technologies and Reliable Structures 2016. С. 020132.

Свидетельства:

1. **Товпинец А.О.**, Лейцин В.Н., Дмитриева М.А. Программа моделирования способа оценки остаточных напряжений в матрице низкотемпературных композиционных материалов при спекании // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2023616843. – 10.04.2023.

2. **Товпинец А.О.**, Лейцин В.Н., Дмитриева М.А. Программа моделирования связанных процессов спекания низкотемпературных композиционных материалов // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2021681251. – 20.12.2021.

Прочие публикации по теме диссертации:

1. **Tovpinets A.O.**, Leitsin V.N., Dmitrieva M.A., Puzatova A.V. Computer Simulation of Related Problems of Sintering Low-Temperature Ceramics. In: Orlov, M.Y., Visakh P. M. (eds) Behavior of Materials under Impact, Explosion, High Pressures and Dynamic Strain Rates. Advanced Structured Materials, vol 176. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-031-17073-7_15. 2023.

2. **Товпинец А.О.**, Лейцин В.Н., Дмитриева М.А., Пономарев С.В. Прогнозирование структурно-механических характеристик и остаточных напряжений в матрице низкотемпературных композиционных материалов // Актуальные проблемы современной механики сплошных сред и небесной механики - 2017. Сер. "Физико-математическая" 2018. С. 238-243.

3. **Товпинец А.О.**, Лейцин В.Н., Дмитриева М.А. Компьютерное моделирование процессов спекания низкотемпературных композиционных материалов для аддитивных технологий // Современные технологии и материалы новых поколений. Сборник трудов международной конференции с элементами научной школы для молодежи. Национальный исследовательский Томский политехнический университет. Томск. 2017. С. 301-302.

4. **Товпинец А.О.**, Лейцин В.Н., Дмитриева М.А. Исследование определяющих факторов процессов спекания низкотемпературной керамики // Третий междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием "Новые материалы". Сборник материалов. Москва. 2017. С. 466-468.

5. **A. Tovpinets**, M. Dmitrieva Dynamic destruction of layered materials // Fourteenth annual conference "Yucomat 2012", September 3-7, 2012, Materials Research Society Of Serbia. – Herceg Novi, Montenegro. – p.93.

6. **Товпинец А.О.**, Жуков Е.В., Дмитриева М.А. Моделирование ударного уплотнения порошковых сред типа Zr-B с использованием многопроцессорных вычислительных систем // Инновации в науке и образовании - 2010. Труды VIII Международной научной конференции, посвященной 80-летию образования университета. В 3-х частях. Калининград. 2010. С. 290-292.

7. **Товпинец А.О.**, Дмитриева М.А. Влияние режима уплотнения на возможность формирования наноструктуры в реагирующей порошковой смеси Zr-B // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения. 2008. Т. 8. № 4. С. 197-199.