

На правах рукописи

Товпинец Александр Олегович

МОДЕЛЬ ДЕФОРМИРУЕМОГО МНОГОКОМПОНЕНТНОГО ДИСПЕРСНОГО
ТЕЛА С УЧЕТОМ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ
И СПЕКАНИЯ КОМПОНЕНТОВ

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» (ФГАОУ ВО БФУ им.И.Канта)

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

Официальные оппоненты:

Ведущая организация:

Защита состоится ...

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ...

Автореферат разослан «____» _____ 202__ г.

Ученый секретарь

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.

Анализируя научные источники последних годов можно сделать вывод, что актуальное направление развития ряда фундаментальных задач в материаловедении 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 деформируемых многокомпонентных полидисперсных химически реагирующих тел с учетом возможности спекания компонентов в условиях термомеханических воздействий, которые не имеют прямого аналитического решения.

Степень разработанности темы исследования. Изучением процессов синтеза и спекания дисперсных материалов, особенностям механического поведения гетерогенных материалов, исследованиям свойств многокомпонентных материалов с позиций микромеханики композиционных материалов занимались многие известные ученые, как А.Г. Мержанов, А.С. Штейнберг, Ю.А. Гордополов, В.В. Скороход, Р. Кристенсен, В.Ф. Нестеренко, Г.Д. Шермергов, Р. Беслер, Я. Абоуди, В.Э. Вильдеман, Ю.В. Соколкин, А.А. Ташкинов, Г.А. Ванин и многие другие, работы которых стали уже классическими. Данные исследования показывают, что такие характеристики, как многофазность, многостадийность и многовариантность физико-химических процессов являются поведенческими особенностями реагирующих дисперсных тел. Привычные начальные допущения деформируемых систем включает 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.

В работах А.Г. Шейнермана, С.А. Красницкого, М.Ю. Гуткина, Е.В. Игнатъевой рассмотрено применение конечно-элементного моделирования для исследования возможных сценариев разрушения керамических материалов в различных температурных диапазонах.

Решению связанных задач механохимии методами численного моделирования посвящены современные работы Е.Н. Вильчевской, А.Б. Фрейдина, Н.Ф. Морозова и др. В работах рассматриваются различные краевые задачи использования разных моделей диффузии при распространении центрально-симметричных и осесимметричных фронтов химических реакций.

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 рассмотрены в работах Д.В. Георгиевского, Е.Н. Сосенушкина, А.И. Швейкина, С.Б. Языева и др. Численное моделирование безгазового горения слоистых композиционных материалов описано в работе В.Г. Прокофьева и В.К. Смолякова. Исследованию свойств керамических материалов в процессе синтеза и низкотемпературного спекания посвящены работы С.В. Смирнова, А.И. Крылова, М.А. Гольдберг и др. Значительное количество научных работ посвящены экспериментальным исследованиям свойств, структуры и процессов спекания материалов и крайне мало встречается исследований процессов механохимических превращений и спекания дисперсных материалов методами компьютерного моделирования. Анализируя многочисленные публикации можно заключить, что применение методов компьютерного моделирования в качестве инструмента для исследований является перспективным и значимым в современном научном мире.

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. Технологии послойного формирования исходных компактов обычно вызывают анизотропию структуры и, как следствие, анизотропию усадки керамики в процессе спекания. В научной литературе недостаточно данных о способах учета влияния морфологии и дисперсности систем на кинетику и механизмы их консолидации на различных технологических этапах механохимиче-

ских процессов и спекания исходных дисперсных компонентов композиционных материалов.

В.Н. Лейциным, М.А. Дмитриевой, Т.В. Чайковской (Колмаковой) и И.В. Кобраль разработан подход компьютерного моделирования механохимических процессов в реагирующих порошковых материалах в условиях статического и динамического термо-механического воздействия, запуск которых и параметры макрокинетики определяются достигаемой степенью механоактивации в локальных микрообъемах смеси компонентов.

В представленной работе подход компьютерного моделирования развит для решения актуальных задач исследования поведения дискретных и континуальных деформируемых сред при механических и тепловых воздействиях; изучения определяющих факторов и режимов подготовки исходных многокомпонентных и полидисперсных механохимически реагирующих компактов; прогнозирования структурного состояния, оценки усадки и физико-механических характеристик деформируемых многокомпонентных тел на всех этапах получения в процессе механохимического синтеза и спекания исходных дисперсных компонентов.

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

Задачи исследования:

1. Исследование технологических условий реализации связанных физико-механических процессов 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.

5. Исследование условий запуска механохимических превращений в слоистых деформируемых телах типа тефлон-алюминий при динамическом нагружении.

Научная новизна. В настоящей диссертационной работе впервые:

- Развита 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, определяемых, в свою очередь, эволюционирующей структурой пор и степенью усадки, кинетикой уплотнения, химическими превращениями, фазовыми переходами и перераспределением концентраций фракций частиц дисперсных компонентов.
- Разработана модель для описания процесса термодеструкции связующего исходного компакта, позволяющая оценить термокинетические характеристики данного процесса и корректировать исходные концентрации компонентов и пор, учитывая возгонку продуктов термодеструкции и образование тугоплавкого кристаллического остатка.
- Исследованы механизмы формирования многоуровневой структуры взаимодействующих частиц отдельных фракций (по размеру) тугоплавких компонентов низкотемпературной керамики (LTCC), определяющие процессы усадки и структуру пор.
- Разработан способ получения прогноза локальных значений минимальной пористости спечённого низкотемпературного керамического тела на разных уровнях иерархической структуры для полидисперсных составов исходных тугоплавких компонентов.
- Развита способ оценки остаточных напряжений в матрице спекаемой низкотемпературной керамики (LTCC), определяемых коэффициентами термического расширения матрицы композиционного материала и его тугоплавких включений.
- Исследованы условия затухания механохимической реакции с учетом локальной переупаковки частиц дисперсного тела за счет смены агрегатного состояния компакта с твердого упругопластического на вязкопластическое в присутствии расплава легкоплавкого компонента вследствие экзотермических химических взаимодействий реагирующих компонентов.
- Исследованы процессы динамического деформирования и механоактивации реагирующих слоистых тел с учетом собственных частот колебаний отдельных слоев, проведенного с применением разработанного алгоритма распределенных вычислений.
- Развита экспериментальный подход неразрушающего контроля структуры композиционных материалов на основе компьютерной рентгеновской томографии.

Теоретическая значимость полученных результатов определяется решением ряда актуальных задач фундаментальной проблемы описания состояния твердого деформированного дисперсного тела с компонентами, способными к механохимическим превращениям и спеканию, в процессе термического и динамического нагружения, а также развитием теоретического подхода для обоснования технологических режимов получения новых низкотемпературных композиционных керамических материалов методами механохимического синтеза и спекания.

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.

Методология и методы исследования. Теоретические исследования процессов спекания 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 (кинетики спекания), а также промежуточного технологического этапа удаления связующего шликера.

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 удовлетворительным соответствием результатов моделирования и экспериментальных данных. К задачам, согласованным с условиями известных экспериментальных работ Ю.А. Гордополова, В.С. Трофимова, А.Г. Мержанова и А.А. Денисаева, А.С. Штейнберга, А.А. Берлина можно отнести: 1) Исследование процессов затухания механохимической реакции с учетом локальной переупаковки частиц в динамически уплотняемом дисперсном теле типа Zr-B и 2) Исследование условий запуска механохимических превращений в слоистых материалах типа тефлон-алюминий.

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, 2 свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Результаты кандидатской диссертации внедрены 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). Также результаты работы внедрены в производственную практику ООО «Профтехнологии» при проектировании строительных наполненных полидисперсных композитов (Технический акт внедрения от 02.10.2023).

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 специальности 1.1.8. «Механика деформируемого твердого тела» в части пункта 4 – «Механика композиционных материалов и конструкций, механика интеллектуальных материалов», в части пункта 5 – «Мезомеханика многоуровневых сред со структурой», в части пункта 6 – «Микромеханика, наномеханика, механика дискретных сред», в части пункта 7 – «Механохимия, теория структурных и фазовых переходов в твердых телах» и в части пункта 11 – «Математическое моделирование поведения дис-

кретных 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 и списка литературы и 3х приложений. Работа изложена на 143х страницах машинописного текста, включая 40 рисунков и 11 таблиц, список литературы представлен 136 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 в диссертационной работе 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 описана физико-математическая постановка расширения базовой модели, учитывающая кинетику спекания, наличие полидисперсности, оценку локальных остаточных напряжений в матрице спеченного тела. Разработанная ранее В.Н. Лейциным и М.А. Дмитриевой базовая модель физико-химических процессов в реагирующих дисперсных смесях, взятая за основу, была уточнена и реализована 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. Разработан 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 исследований решалась для исследования связанных процессов спекания низкотемпературной совместносжигаемой керамики.

Проводились исследования особенностей формирования исходных компактов керамики и влияния исходных характеристик (концентраций компонентов, пористости, термодеструкции связующего, наличия остаточных напряжений) на структуру и свойства низкотемпературной совместно сжигаемой 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. Это приводит к образованию добавочной по-

ристости 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).

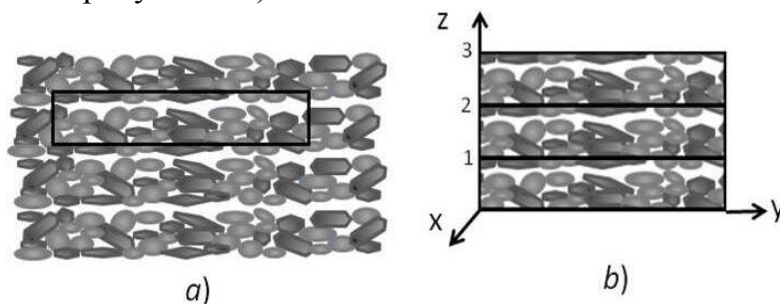


Рисунок 1 – Представительный объем и модельное тело низкотемпературной керамики.

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 моделируемого 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 (SiO_2), в результате термодеструкции связующего (полиорганосилоксана), 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. Как видно из полу-

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

ченных результатов, для различных составов исходных компонентов возможно появление как растягивающих, так и сжимающих значений остаточных напряжений в матрице спеченной керамики. Значения коэффициента термического расширения матрицы композита можно изменять, варьируя химический состав стекла.

На рисунке 2 представлены распределения объемных концентраций компонентов смеси по толщине моделируемого спеченного образца при разных массовых составах компонентов в исходном компакте: а) $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ – 40 масс.%, боросиликатное стекло – 40 масс.%, полиорганосилоксан (связующее) – 20 масс.%; б) $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ – 30 масс.%, боросиликатное стекло – 50 масс.%, полиорганосилоксан (связующее) – 20 масс.%.

В обоих случаях пористость и среднее квадратичное отклонение объемных концентраций компонентов в исходном компакте задаются одинаковыми и равными 10%.



Рисунок 2 - Распределение объемных концентраций компонентов.

Области, ограниченные пунктирными линиями, представляют собой межслоиные 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.

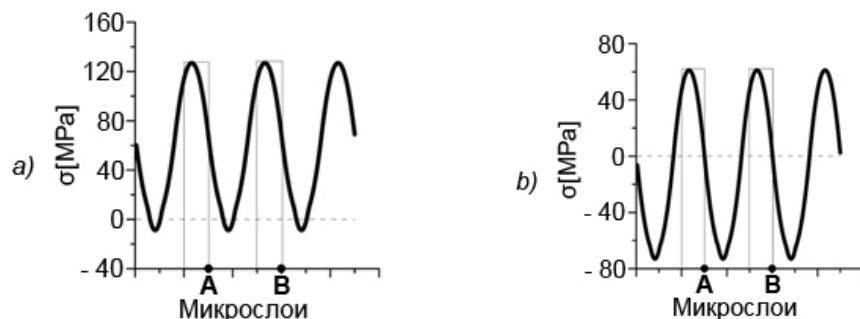


Рисунок 3 – Распределение локальных остаточных напряжений.

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

Наличие значительных растягивающих напряжений, превышающих предел прочности в межслоиных 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 межслоином интерфейсе оказываются практически в 2 раза меньшими, чем для состава *a)*. Кроме того, в керамике, спеченной из состава *b)* прогнозируются значительные локальные сжимающих напряжения, которые, в свою очередь, могут препятствовать развитию дефектов.

Для выявления режимов получения низкопористого тела керамики при спекании исследовались возможности достижения максимальной плотности упаковки тугоплавких компонентов. Для монодисперсного и непрерывного по размерам распределению частиц невозможно достичь плотной упаковки. В этой связи в модели дисперсной среды учитывается наличие 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 $d_{i-1} < 0.25 d_i$.

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 $C_{bd} = C_{bdi}$, где $i = max, midi, mini$.

Для частиц фракции максимального размера:

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, большее 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 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 а), б) или в). 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%.

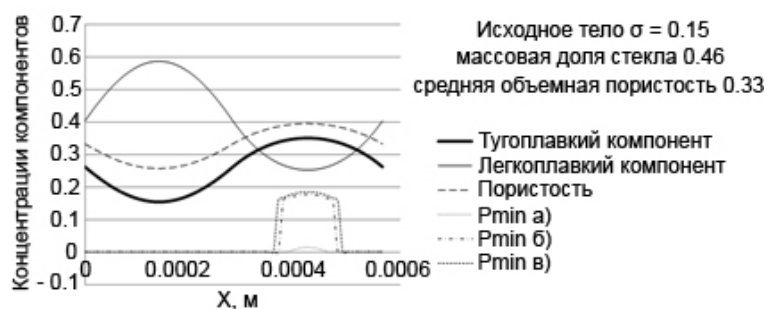


Рисунок 4 - Структура исходного тела и прогноз минимальной пористости.

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.

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

При использовании распределений по размерам частиц тугоплавких компонентов преимущественно крупных и средних фракций, удовлетворяющих условию ограничения на размер частиц отдельных 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 LTCC керамики после спекания. Локальные эффективные значения плотности, коэффициента теплопроводности, коэффициента температурного расширения, изгибной прочности оценивались по известным смесевым законам – таблица 4.

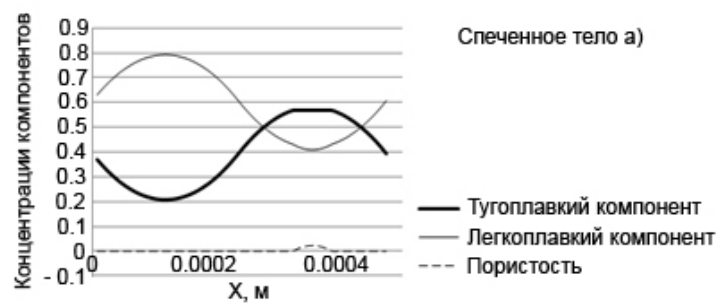


Рисунок 5 а) - Структура спеченного тела.

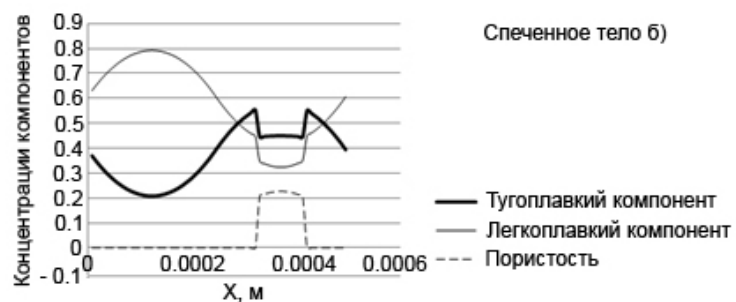


Рисунок 5 б) - Структура спеченного тела.

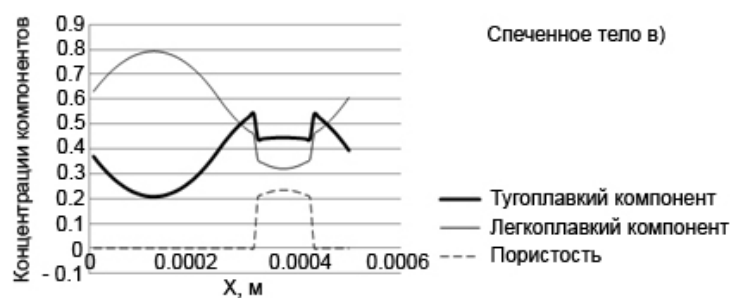


Рисунок 5 в) - Структура спеченного тела.

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	

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

В третьей главе для проверки результатов компьютерного представлены результаты лабораторных исследований образца спеченной керамики. Для верификации построенной модели дополнительно решены две задачи по исследованию особенностей механохимического синтеза динамически уплотняемых порошковым и фольговым телам.

Автором диссертационной работы был развит подход исследования механизмов формирования структуры и свойств современных композиционных материалов с помощью рентгеновской компьютерной томографии. Результаты исследо-

ваний 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 - восстановленная 3Д модель образца одного слоя керамики и 3 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. На рисунке 5 показаны результаты математического 3D восстановления полученного набора рентгеновских изображений образца. Более светлые тона на шкале градиента серости определяют материал с наибольшим поглощением рентгеновского излучения и характеризуют частицы тугоплавкого компонента образца.

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

Полученные результаты согласуются с данными лабораторных экспериментальных исследований образцов спеченной керамики, полученные на основании развитого подхода исследования структуры твердых многокомпонентных деформируемых тел методами микрофокусной компьютерной рентгеновской томографии.

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

Для верификации развитой модели исследовались механизмы уплотнения дисперсного компакта, с исходными компонентами $Zr+V$, в процессе динамического механохимического синтеза. В экспериментальных работах Ю.А. Гордолова 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.

В качестве гипотезы предполагалось что, при достижении температур, близких к температурам плавления тугоплавких компонентов, твердофазный каркас дисперсного компакта престаёт 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 воз-

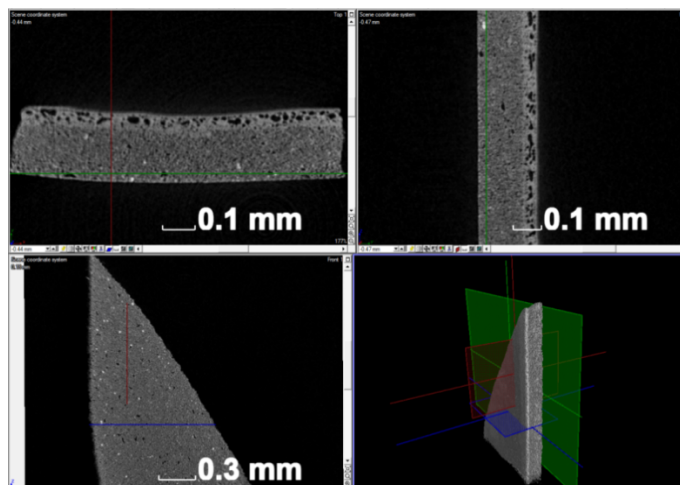


Рисунок 6 - 3D модель образца керамики и ее взаимно перпендикулярные сечения.

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.

Полученные результаты качественно и количественно согласуются с экспериментальными данными.

Также модель дисперсного тела адаптирована для исследования процессов динамического синтеза в слоистых материалах заданием ступенчатого распределения концентраций по длине представительного объема. В экспериментальных работах А.А. Денисаева, А.С. Штейнберга и А.А. Берлина исследовалось динамическое воздействие на слоистое фольговое тело при ударе на копре. В данной работе наблюдается разрушение отдельных участков слоев образцов и запуск химической реакции в механоактивированном материале в этих участках.

Для объяснения возможной причины такого явления, в компьютерном моделировании, предложено учитывать собственные частоты волн Релея элементов структуры моделируемого образца. Рассматривался критерий наступления нестационарных режимов ударного уплотнения и запуска химических превращений. Для проведения частотного анализа использовался пакет ANSYS, позволяющий получить дискретный набор собственных частот волн Релея для каждого материала исследуемого образца. Далее эти наборы собственных частот каждого материала передавались в основную программу расчета.

Моделируемый образец представлял собой набор поочередно чередующихся фольг Tf (тефлон) и Al (алюминий), с задаваемой пористостью между слоями и подвергаемый динамическому нагружению.

Размеры фрагментов, образованных вследствие резонансного разрушения, оцениваются из баланса энергии и определяются дискретным набором собственных частот.

При фрагментировании слоев моделируемой структуры появляется новая активированная поверхность образованных частиц. Вследствие чего, происходит механическая активация реагирующих компонентов моделируемого образца, что понижает порог запуска химических превращений.

Результаты исследований качественно и количественно согласуются с экспериментальными данными и подтверждают достоверность развитой модели для исследования условий запуска механохимических превращений в слоистых материалах.

ВЫВОДЫ

1. Полученный способ обоснования технологических режимов получения новых низкотемпературных композиционных керамических материалов (LTCC – для микроэлектроники) позволяет проводить описание состояния твердого деформированного дисперсного тела с компонентами методами механохимического синтеза и спекания на основе развитого подхода исследования деформируемого многокомпонентного и полидисперсного тела, уплотняющегося в процессах механохимических превращений и низкотемпературного спекания исходных компонентов в условиях стационарных и динамических термомеханических нагрузжений.

2. Предложен способ оценки остаточных напряжений в матрице спечённого компакта низкотемпературной керамики с учетом тугоплавких продуктов термодеструкции связующего. Управляя соотношениями массовых долей исходных компонентов, можно существенно изменять величины остаточных напряжений и добиваться выполнения критериев прочности для нагруженных элементов конструкций.

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, параметрами исходной дисперсии.

4. Развита экспериментальный подход исследования структуры твердых многокомпонентных деформируемых тел методами микрофокусной компьютерной рентгеновской томографии.

5. Для верификации построенной модели решены две задачи по исследованию особенностей механохимического синтеза динамически уплотняемых порошковым и фольговым телами. Практическая значимость таких исследований заключается в возможности оптимизации технологических режимов ударного синтеза порошкового тела типа Zr-B с максимальной степенью химических превращений компонентов и в выборе безопасных режимов эксплуатации многослойных покрытий типа тефлон-алюминий.

Разработанный способ обоснования технологических режимов получения новых композиционных материалов обеспечивает возможность оценки разброса локальных структурных и физико-механических характеристик деформируемого твердого тела, получаемого в процессе механохимического синтеза и спекания дисперсных компонентов. Практическая значимость таких исследований заключается в достижении возможности обоснования технологических режимов получения композиционных материалов с заданными структурными и механическими характеристиками.

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 компо-

зиционных 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.