

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ АВТОНОМНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
"БАЛТИЙСКИЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ ИММАНУИЛА
КАНТА"

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

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель:
доктор физико-математических наук, доцент
Дмитриева Мария Александровна

Калининград – 2025

Оглавление

Введение.....	4
Глава 1. Исследование особенностей связанных процессов в реагирующих средах	17
1.1. Исследование определяющих факторов механохимических процессов многокомпонентных деформируемых тел	17
1.2. Технологии спекания низкотемпературных совместно спекаемых керамических композитов для микроэлектроники (LTCC).....	19
1.3. Исследование структурно-механических свойств дисперсных композиционных материалов. Оценка свойств LTCC.....	22
1.4. Исследование связанных процессов, сопровождающих уплотнение многокомпонентных деформируемых тел, с учетом механохимического взаимодействия компонентов	26
1.4.1. Физико-математическая модель механохимических процессов в ударно-нагруженных реагирующих дисперсных материалах	27
1.5. Заключение по главе	37
Глава 2. Исследование процессов спекания дисперсного тела	39
2.1. Физико-математическая постановка: кинетика спекания, учет полидисперсности, оценка локальных остаточных напряжений в матрице спеченного тела	39
2.2. Алгоритм решений связанных многопараметрических задач механохимических превращений и спекания. Схема компьютерного моделирования	55
2.3. Исследование процессов спекания в деформируемых многокомпонентных дисперсных телах LTCC	66
2.3.1. Исследование формирования структуры исходного компакта с учетом термодеструкции связующего	66
2.3.2. Оценка остаточных напряжений в матрице LTCC	70

2.3.3. Исследование возможности формирования субструктуры контактирующих частиц тугоплавких компонентов. Процессы усадки при спекании LTCC	76
2.3.3.1. Структура и эффективные свойства LTCC	76
2.3.3.2. Расчет физико-механических свойств LTCC	89
2.4 Заключение по главе	91
Глава 3. Верификация модели. Исследование особенностей механохимического синтеза деформируемого тела	93
3.1. Лабораторные исследования структуры спеченных образцов керамики. Подход исследования структуры твердых многокомпонентных деформируемых тел методами микрофокусной компьютерной рентгеновской томографии	93
3.2. Исследование процессов затухания механохимической реакции с учетом локальной переупаковки частиц в динамически уплотняемом порошковом теле типа Zr-B	100
3.3. Заключение по главе	110
Заключение.....	111
Список литературы.....	113
Приложение 1.....	128
Приложение 2.....	132
Приложение 3.....	133

Введение

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.

Переход к шестому технологическому укладу, на пороге которого находятся все развитые в технологическом плане государства, делает актуальным развитие современных подходов и требований к разработке материалов, обеспечивающих возможность реализации новых технологий производства материалов в строительстве и машиностроении [1]. Большой рост числа публикаций по предложенной тематике за последние годы отражает крайнюю важность научных исследований в этом направлении.

Актуальные вопросы механики деформируемого твердого тела, представленного полидисперсными многокомпонентными компактами, претерпевающими механохимические превращения и спекание, отражают запросы развития технологии производства гибридных композиционных материалов, свойства которых определяются не только исходными компонентами, но и процессами химических превращений [2]. В процессе спекания химически реагирующих компонентов в отдельных локальных микрообъемах могут образовываться химические соединения, которые будут являться наполнителями в получаемых материалах и влиять на дальнейшие физико-механические свойства композита [3].

Еще одним классом перспективных материалов являются высокоэнтропийные материалы и сплавы. Анализируя научные источники последних лет можно сделать вывод, что актуальное направление развития ряда

фундаментальных задач в материаловедении для таких материалов заключается в исследовании связи их структуры и физико–механических свойств, прогнозирования диаграмм состояния, предсказания стабильных фаз и их термодинамических свойств [4].

Развитие современной механики деформируемых многокомпонентных полидисперсных химически реагирующих тел применительно к научному обеспечению технологий подготовки, механохимического синтеза и спекания материалов, комплексно объединяет в себе: 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. На сегодняшний день имеется большое число научных публикаций по механизмам синтеза и спекания дисперсных материалов, особенностям механического поведения порошковых гетерогенных материалов, исследованиям свойств многокомпонентных порошковых материалов с позиций микромеханики композиционных материалов. Изучением данных процессов 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 многовариатность физико-химических процессов являются поведенческими особенностями реагирующих дисперсных тел. Привычные начальные допущения деформированных систем включает в себя постулирование начальных нулевых начальных напряжений, но для спекаемых химических реагирующих систем, из-за характерного появления начальных

напряжений в отдельных компонентах композитов, важное значение несут напряжения в матрице формируемого материала. Ввиду этого, одной из задач исследования является определение температурных локальных остаточных напряжений в матрице спекаемого композита после охлаждения спеченного тела.

В работах А.Г. Шейнермана, С.А. Красницкого, М.Ю. Гуткина, Е.В. Игнатьевой [5, 6] рассмотрено применение конечно-элементного моделирования для исследования возможных сценариев разрушения керамических материалов в различных температурных диапазонах.

Решению связанных задач механохимии методами численного моделирования посвящены актуальные работы Е.Н. Вильчевской, А.Б. Фрейдина, Н.Ф. Морозова и др. [7, 8, 9]. В работах рассматриваются различные краевые задачи использования разных моделей диффузии при распространении центрально-симметричных и осесимметричных фронтов химических реакций; исследуется учет вклада тензора химического сродства в скорость поверхностной реакции, а диффузионные процессы рассматриваются через зависимости коэффициента диффузии от напряжений.

В работе В.В. Болдырева [10] показана возможность проявления хемо механохимического эффекта, когда механическое активирование твердофазной химической реакции происходит не за счет внешнего воздействия, а возникновение полей напряжений и деформаций проявляется за счет самой реакции.

Приложения механики дискретных сред представлены в исследованиях А.М. Кривцова, Н.Ф. Морозова, И.Е. Беринского [11, 12, 13]. Описаны подходы, позволяющие на основе уравнений динамики частиц вещества получать аналитические описания процессов немонотонной тепловой релаксации, тепловой сверхпроводимости и прочих аномальных тепловых процессов на микроуровне.

Различным современным моделям по исследованию механики композиционных материалов посвящены работы А.А. Мовчана, И.В. Мишустина, Д.Б. Волкова-Богородского, Л.А. Бохоевой, Е.Л. Гусева, М.В. Китаева и др. [14, 15, 16, 17, 18].

Исследования устойчивости процессов деформирования методами математического моделирования рассмотрены в работах Д.В. Георгиевского, Е.Н. Сосенушкина, А.И. Швейкина, С.Б. Языева и др. [19, 20, 21, 22].

Численное моделирование безгазового горения слоистых композиционных материалов описано в работе В.Г. Прокофьева и В.К. Смолякова [23]. Модельный образец в вычислительных экспериментах принимался в виде модели химической печи. Распространение волны горения рассматривалось с учетом уменьшения толщин слоев при постоянной концентрации компонентов.

Исследованию свойств керамических материалов в процессе синтеза и низкотемпературного спекания посвящены работы С.В. Смирнова, А.И. Крылова, М.А. Гольдберг и др. [24, 25, 26]. В работах отмечено, что одним из факторов повышения активности спеканию низкотемпературных композитов является учет дисперсности порошков; показано влияние различных добавок на усадку керамики и ее фазовый состав.

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.

Несмотря на уже доказанную эффективность управления свойствами материалов на основе дисперсных композиционных материалов посредством варьирования характеристик исходных дисперсных компонентов, исследования в этой области имеют ограниченный характер. 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 механохимических процессов и спекания исходных дисперсных компонентов композиционных материалов.

В.Н. Лейциным, М.А. Дмитриевой, Т.В. Чайковской (Колмаковой) и И.В. Кобраль [27-30] разработан подход компьютерного моделирования механохимических процессов в реагирующих порошковых материалах в условиях статического и динамического термо-механического воздействия, запуск которых, а также параметры макрокинетики определяются достигаемой степенью механоактивации в локальных микрообъемах смеси компонентов. В рамках данного подхода была разработана модель реагирующей порошковой среды, учитывающая процессы механической активации и возможность фазовых переходов компонентов смеси, изменение агрегатного состояния порошковых компактов, появление продукта химических превращений, фильтрацию расплавленного компонента. На каждом шаге физико-химических превращений учитывается изменение параметров состояния модельной смеси. Также учтена возможность формирования элементов структуры нанометрических размеров.

В работе [30] 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 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.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

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.

Научная новизна диссертационной работы заключается в следующем:

- В диссертационной работе развит комплексный подход к исследованию 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. В свою очередь, эффективные характеристики получаемого композиционного тела определяются эволюционирующей структурой пор и степенью усадки, а также: кинетикой уплотнения, химическими превращениями, фазовыми переходами и перераспределением концентраций фракций частиц дисперсных компонентов.

- Разработана модель для описания процесса термодеструкции связующего исходного компакта, позволяющего оценить термокинетические характеристики данного процесса и корректировать исходные концентраций 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.
- Развита экспериментальный подход неразрушающего контроля структуры композиционных материалов на основе компьютерной рентгеновской томографии.

Методология и методы исследования. Теоретические исследования процессов спекания материалов базируются на результатах В.В. Скорохода [31], М. Доста, Р. Беслера [32]. Свойства структурно-неоднородных дисперсных материалов оцениваются с использованием подходов микромеханики композиционных материалов, развитых в работах Г. Дворака [33], Г.А. Ванина

[34], Я. Абоуди [35], Р. Кристенсена [36], В.Э. Вильдемана [37], Ш.А. Мегида [38], М. Берана [39] и др. Изложенная в [30, 40] теоретическая модель, 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. Особенности процессов синтеза исследованы в ходе вычислительного эксперимента.

Достоверность полученных 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. Результаты вычислительных экспериментов подтверждены результатами экспериментальных исследований, полученных с привлечением развитого в работе подхода исследования структуры материала с привлечением методов компьютерной томографии. К задачам, согласованным с условиями известных экспериментальных работ Ю.А. Гордополова, В.С. Трофимова, А.Г. Мержанова можно отнести задачу 4. Исследование процессов затухания механохимической реакции с учетом локальной переупаковки частиц в динамически уплотняемом порошковом теле типа Zr-B.

Теоретическая и практическая значимость работы. 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, позволяет разрабатывать 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.

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 материала.

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.

Апробация работы. Материалы и результаты диссертационной работы доложены и обсуждены на научно-технических конференциях и симпозиумах регионального, всероссийского и международного уровней:

- Научный семинар ИМСС УрО РАН по материалам кандидатской диссертации Товпинец А.О. «Модель деформируемого многокомпонентного дисперсного тела с учетом механохимического взаимодействия и спекания компонентов» (Пермь, Россия, 2023 г.);

- Научный семинар ИПМАШ РАН по материалам кандидатской диссертации Товпинец А.О. «Модель деформируемого многокомпонентного дисперсного тела с учетом механохимического взаимодействия и спекания компонентов» (Санкт-Петербург, Россия, 2022 г.);

- VIII Международная конференция «Интеграция, партнёрство и инновации в строительной науке и образовании» (IPICSE-2022) (Москва, Россия, 2022 г.);

- VI международная научно-практическая конференция «Современные строительные материалы и технологии 2021» (Калининград, Россия, 2021 г.);

- X Всероссийская научная конференция «Актуальные проблемы современной механики сплошных сред и небесной механики – 2020» (Томск, Россия, 2020 г.);

- 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, Россия, 2019 г.);

- XI Международная научно-техническая конференция ассоциации технологов-машиностроителей «Инновационные технологии машиностроения в транспортном комплексе» (Калининград, Россия, 2019 г.);

- International conference on modern technologies and materials of new generations (Международная конференция по современным технологиям и материалам новых поколений, Томск, Россия, 2017);

- VII Международная молодежная научная конференция "Актуальные проблемы современной механики сплошных сред и небесной механики - 2017" (Томск, Россия, 2017 г.);

- Международная конференция с элементами научной школы для молодежи «Современные технологии и материалы новых поколений» (Томск, Россия, 2017 г.);

- Третий междисциплинарный молодежный научный форум с международным участием «Новые материалы» (Москва, Россия, 2017 г.);

- International conference on advanced materials with hierarchical structure for new technologies and reliable structures - AMHS (Международная конференция по передовым материалам с иерархической структурой для новых технологий и надежных конструкций, Томск, Россия, 2017 г.);

- IX всероссийская научная конференция, посвященная 55-летию полета Ю. А. Гагарина «Фундаментальные и прикладные проблемы современной механики» (Томск, Россия, 2016 г.);

- Fourteenth Annual Conference YUCOMAT (Четырнадцатая ежегодная конференция ЮКОМАТ, Герцег-Нови, Черногория, 2012);

- VIII Международная научная конференция «Инновации в науке и образовании - 2010» (Калининград, Россия, 2010 г.).

Связь работы с научными программами и грантами. Научные исследования выполнены в рамках следующих проектов:

- Прикладные научные исследования в области низкотемпературной керамики на основе микронных, субмикронных и нано размерных порошковых составов. ПНИ Минобрнауки России RFMEFI57814X0027;

- Гранты РФФИ: 12-01-90818-мол_рф_нр, 12-01-09338-моб_з;

- ФЦП "Кадры" 2009-2013 мероприятие 1.4 «Развитие внутрироссийской мобильности научных и научно-педагогических кадров путем

выполнения научных исследований молодыми учеными и преподавателями в научно-образовательных центрах».

Публикации по теме диссертации. Основные положения диссертации опубликованы в 16 работах [41-55], включая 4 статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ и 3 статьи в журналах, индексируемых Scopus и Web of Science; получено 2 свидетельства о государственной регистрации программы для ЭВМ [54, 56].

Личный вклад автора. Личный вклад в полученных результатах, изложенных в диссертации, заключается в развитии комплексного подхода компьютерного моделирования; разработке алгоритма распределенных вычислений; 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.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка литературы (133 наименования) и трех приложений. Работа содержит 32 рисунка и 10 таблиц. Объем диссертации составляет 133 страницы.

Соответствие диссертации Паспорту научной специальности. Диссертация соответствует формуле и паспорту 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 дискретных и континуальных деформируемых сред при механических, тепловых, электромагнитных, химических, гравитационных, радиационных и прочих воздействиях».

Благодарности. Автор диссертационной работы выражает благодарность научному руководителю – доктору физико-математических наук, доценту Дмитриевой Марии Александровне за неоценимую помощь при обсуждении результатов, терпеливое и чуткое руководство и всевозможную поддержку. Автор также глубоко благодарен заведующему лабораторией фундаментального и прикладного материаловедения инженерно-технического института БФУ им. И. Канта, доктору физико-математических наук, профессору Лейцину Владимиру Нояховичу за бесценные советы при обсуждении результатов и поддержку на всём протяжении работы.

Глава 1. Исследование особенностей связанных процессов в реагирующих средах

Глава посвящена обзору современного состояния решения связанных задач исследования особенностей протекания синтеза и низкотемпературного спекания дисперсных реагирующих тел, а также способам и инструментам исследований. Представлен развиваемый базовый подход компьютерного моделирования для исследования механохимических процессов в ударно-нагружаемых реагирующих дисперсных материалах, способных к экзотермическим химическим превращениям. Описаны физическая и математическая постановка базовой модели, комплекс решаемых связанных задач.

1.1. Исследование определяющих факторов механохимических процессов многокомпонентных деформируемых тел

Интенсивное развитие исследований определяющих факторов синтеза химических соединений в дисперсных системах методами технологического горения, которые приводят к образованию нового материала в ходе реакций, освещено в ставших уже классическими работах А.Г. Мержанова, И.П. Боровинской, В.И. Итина, Ю.С. Найбороденко, М.А. Корчагина. В работах [57-58] показано, что механическая активация исходных реагирующих компонентов порошковой смеси может приводить к снижению порога инициирования реакции и уменьшению продолжительности взаимодействия компонентов. Условия реализации химических превращений обеспечиваются путем компактирования исходного дисперсного тела при интенсивном термо-механическом воздействии.

Современные работы по решению связанных задач механохимии методами численного моделирования описаны в исследованиях Е.Н. Вильчевской, А.Б. Фрейдина, Н.Ф. Морозова и др. [7-9]. В работе [7] рассматривается применение различных моделей диффузии для решения краевых задач при распространении центрально-симметричных и осесимметричных фронтов химических реакций.

Фронт химической реакции поддерживается диффузией газовой фазы сквозь образующий слой материала. В работах [8, 9] описано применение концепции тензора химического сродства. Исследуется влияние напряжений и деформаций на скорость химической реакции. Реакции в деформируемом теле рассматриваются не в точках, а на ориентированных площадках. Кинетическое уравнение представляется в виде зависимости скорости реакции на ориентированной площадке от нормальной компоненты тензора сродства. Критерий остановки реакции достигается, когда нормальная компонента тензора сродства принимает отрицательное значение.

Возможность проявления хемомеханохимического эффекта, когда механическое активирование твердофазной химической реакции происходит не за счет внешнего воздействия, а возникновение полей напряжений и деформаций проявляется за счет самой реакции, описана в работе В.В. Болдырева [10].

Аналитические решения механики дискретных сред представлены в исследованиях А.М. Кривцова, Н.Ф. Морозова, И.Е. Беринского [11, 12, 13]. Рассмотрены подходы, позволяющие на основе уравнений динамики частиц вещества получать аналитические описания процессов немонотонной тепловой релаксации, тепловой сверхпроводимости и прочих аномальных тепловых процессов на микроуровне. Данные аналитические решения применимы для тестирования разрабатываемых алгоритмов и подходов моделирования.

В классических работах Я. Абоуди, Р. Кристенсена, В.Э. Вильдемана, Ю.В. Соколкина, А.А. Ташкинова показано, что оценка свойств многокомпонентных дисперсных материалов возможна с позиций микромеханики композиционных материалов. Рассмотрение всего материала в целом может быть представлено набором элементов периодичности структуры материала. Эффективные характеристики материалов могут быть оценены наборами свойств представительных микрообъемов с последующим статистическим осреднением.

Различным современным моделям по исследованию механики композиционных материалов посвящены работы А.А. Мовчана, И.В. Мишустина, Д.Б. Волкова-Богородского, Л.А. Бохоевой, Е.Л. Гусева, М.В. Китаева и др. [14,

15, 16, 17, 18]. Изучению механического взаимодействия и деформирования материалов методами компьютерного моделирования посвящены работы А.Ю. Смолина, И.Ю. Смолина, П.А. Люкшина, А.А. Светашкова, Ц. Пана, Е. Ройека [59-64].

В работах Д.В. Георгиевского, Е.Н. Сосенушкина, А.И. Швейкина, С.Б. Языева описаны исследования устойчивости процессов деформирования методами математического моделирования [19, 20, 21, 22].

Численное моделирование безгазового горения слоистых композиционных материалов описано в работе В.Г. Прокофьева и В.К. Смолякова [23]. Рассмотрена модель безгазового горения твердого тела в виде термически сопряженных двух смесевых слоев с различной химической активностью. Исследуется зависимость времени, скорости и режимов горения модельной слойки от объемного содержания смесей, количества слоев и их толщин.

В работе [65] рассмотрены применение дискретного и континуального подходов моделирования для описания физических параметров микроструктуры материалов.

На данный момент для решения актуальных связанных задач механики деформируемых многокомпонентных полидисперсных химически реагирующих тел, которые не имеют аналитического решения, необходимо развитие и разработка новых моделей и методов анализа.

1.2. Технологии спекания низкотемпературных совместно спекаемых керамических композитов для микроэлектроники (LTCC)

Отдельным классом материалов, перспективных для использования в современных технологиях производства многослойных изделий микроэлектроники, являются материалы с присутствием в исходном составе легкоплавких компонентов. Эти компоненты образуют матрицу при температуре, меньшей точки плавления или термической деструкции каких-либо ответственных тугоплавких компонентов исходной смеси (компонентов

электроники и соединяющих проводников) [45]. Одним из ярких примеров таких материалов является низкотемпературная совместно спекаемая керамика (LTCC), исходное тело (заготовка) которой формируется послойно [66].

Низкотемпературная керамика и композиты на ее основе довольно часто используются в экстремальных условиях при воздействии термических, механических, электрических и других нагрузок. В таком случае, к ним предъявляют особые требования по прочности, термостойкости, тепло- и электропроводности, плотности и т.п. Преимуществом керамик в сравнении с металлами и высокомолекулярными соединениями является способность к функционированию и сохранению свойств в условиях высоких температур и коррозионно-активных сред [67]. В ряде случаев использование керамики является единственно возможным решением, позволяющим выполнять конкретные поставленные задачи. Свое применение такие материалы находят в производстве ВЧ- и СВЧ-микросхем низкой и средней степени интеграции и др.

Для спекания стеклокерамического композита применяют смесь керамических и стеклянных порошков. В промышленном производстве используются органические материалы: связки, диспергирующие агенты, противопенные добавки, поверхностно активные вещества и безводные органические растворители [68]. Материалы, получаемые на основе данной технологии, представлены в [69-71].

Изложенная в [30] теоретическая модель, описывающая физико-химические процессы в деформируемом многокомпонентном дисперсном теле с учетом механохимического взаимодействия компонентов и связанных физических процессов, позволяет производить оценки определяющих технологических режимов механохимического синтеза перспективных материалов и может быть развита для моделирования процессов спекания низкотемпературной керамики с использованием порошковых компонентов различной формы и дисперсности, процессов термодеструкции связующего.

В научных источниках имеется достаточно много данных о режимах получения керамических материалов при спекании, но, тем не менее, описано

лишь небольшое количество систематических исследований специально по этому вопросу [72-75]. Более того, отсутствуют закономерности, позволяющие описывать влияние морфологии и дисперсности исходных систем на кинетику и механизмы их уплотнения при нагреве, изотермической выдержке и спекании. Таким образом, актуальной задачей является поиск принципиально новых подходов, направленных на оптимизацию управления структурными параметрами и конечными свойствами материалов. В дальнейшем, возможность управления многопараметрическими режимами спекания может обеспечить создание новых способов разработки и производства конструкционных и функциональных материалов с требуемыми характеристиками и свойствами.

Исследованием определяющих факторов спекания керамических материалов посвящены работы С.Н. Кулькова, С.П. Буяковой, Т.В. Колмаковой, Дж. Акедо, И.Б. Катлер [76-80]. В работе [3] показано, что в процессе спекания химически реагирующих компонентов могут образовываться химические соединения в отдельных локальных микрообъемах, которые будут влиять на физико-механические свойства спеченного композита и являться наполнителями в получаемом материале.

Исследованию свойств керамических материалов в процессе синтеза и низкотемпературного спекания посвящены работы С.В. Смирнова, А.И. Крылова, М.А. Гольдберг и др. [24, 25, 26]. В этих работах отмечено, что одним из факторов повышения активности спеканию низкотемпературных композитов является учет дисперсности компонентов; показано влияние различных добавок на усадку керамики и ее фазовый состав.

Несмотря на уже доказанную эффективность управления свойствами материалов на основе низкотемпературных композитов посредством варьирования характеристик исходных компонентов, исследования в этой области имеют ограниченный характер. Остается открытым вопрос о способах управления процессами формирования структуры низкотемпературного материала посредством направленного изменения характеристик режимов спекания, а также исходных параметров спекаемых смесей.

1.3. Исследование структурно-механических свойств дисперсных композиционных материалов. Оценка свойств LTCC.

Экспериментально установлено, что при подготовке компактов порошковой смеси исходных компонентов всегда происходит появление агломератов частиц одного материала [81]. Это происходит из-за разных характеристик компонентов смеси: удельного веса, пластичности и т.д. В связи с этим, равномерное распределение частиц одного компонента в другом сложно реализуемо.

При прессовании дисперсной смеси, содержащей агломераты частиц, в локальных объемах компакта формируется объемная структура пор. Вследствие этого многокомпонентные дисперсные среды являются структурно неоднородными материалами и могут характеризоваться некоторой макроскопической структурой концентрационной неоднородности [40].

В работах [34, 36, 37, 39, 82, 83] приведены результаты исследований по оценке свойств структурно-неоднородных дисперсных материалов с позиций микромеханики композиционных материалов. Статистический подход к оценке необходимых размеров представительного объема гетерогенного материала изложен в [84].

В классических работах, посвященных механике гетерогенных сред [85, 86], рассматривается применение правила смесей для исследования эффективных механических характеристик микroneоднородных материалов. При этом, эффективные характеристики стохастического материала определяются объемными содержаниями его компонентов по правилам механического смешивания. Правило смесей, естественным образом, применимо для «аддитивных» характеристик гетерогенного материала, таких как плотность и теплоемкость, например.

Реальные характерные элементы материала, отвечающего некоторому текущему состоянию совместно спекаемого низкотемпературного керамического композита (далее – низкотемпературная керамика), представлены на рисунке 1.

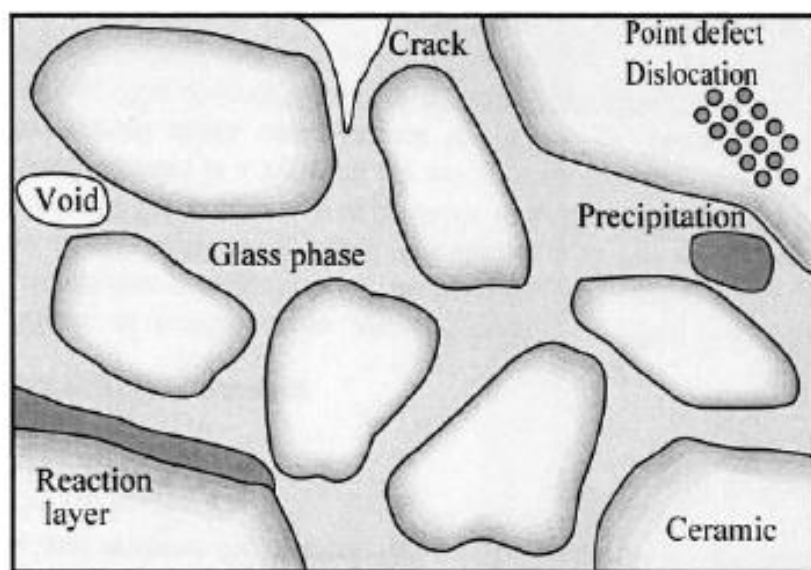


Рисунок 1 – Характерные элементы структуры низкотемпературной керамики [87].

Наблюдается наличие примеси, пор, трещин, зоны химически реагирующего материала, керамической и стеклянной фаз. Выбор структуры представительного объема такой гетерогенной дискретной системы возможен с использованием модельных представлений теории структурно-неоднородных сред – теории композиционных материалов. В общем случае модельная структура композиционного материала представляется непрерывной фазой, наполненной набором дискретных фаз – включений различной формы. Непрерывной фазой представляется легкоплавкий компонент – стекло – являющийся, в свою очередь, смесью различных стекол (фаз), не имеющих после спекания или плавления четкой границы раздела.

Совместно спекаемая керамика представляет собой гетерогенный композиционный материал, спеченный из предварительно собранного (ламинированного) набора специально подготовленных микрослоев: лента стеклокерамической основы перфорируется; наносится полуфабрикат электропроводных соединений на поверхности каждого микрослоя и в переходных отверстиях; монтируются электротехнические или иные компоненты и собирается пакет слоев; пакет подпрессовывается и выжигается (возгоняется)

органическое связующее исходной пасты; спекается полученный пакет; отжигается (закаливается) легкоплавкая матрица в процессе контролируемого охлаждения [87]. Это далеко не исчерпывающий перечень технологических стадий получения такой керамики.

Эффективные деформационно-прочностные характеристики определяются, в общем случае, макроскопической структурой и формой включений низкотемпературной керамики и функциональных компонентов – электротехнических и электронных элементов. Низкотемпературная керамика на всех этапах синтеза имеет не детерминированную макроскопическую структуру с определенным разбросом эффективных толщин слоев, размеров и формы керамических включений.

В настоящее время методами математического моделирования достигнуты значительные результаты прогнозирования эффективных линейно и нелинейно-упругих свойств, упругопластических и вязкоупругих характеристик, процессов деформирования и разрушения структурно-неоднородных материалов. В математической модели структурно-неоднородной среды [37] используются основные допущения микронеоднородной среды, позволяющие учитывать существование отчетливых границ между элементами структуры с различными свойствами. На физическом уровне строгости представительный объем моделируемого материала имеет смысл элементарного макрообъёма микронеоднородной среды, что позволяет пренебречь влиянием масштаба осреднения на значение усредняемой величины [88]. Гетерогенную среду можно считать микромеханически неоднородной, если характерные размеры отдельных компонентов существенно превышают молекулярно-кинетические размеры и значительно меньше расстояний, на которых заметно меняются осредненные параметры состояния. Тогда с элементарным объемом компонентов или фаз среды можно связать свойства материалов компонентов или фаз, удовлетворяя постулатам сплошной среды [89].

С помощью подхода микромеханики композиционных материалов [34] возможно проводить исследования с применением классических подходов

механики сплошной среды, механики деформируемого твердого тела и методов компьютерного моделирования. Макрокинетические процессы в гетерогенной среде рассматриваются как в однородной.

В работе [84] рассмотрены вопросы локальной представительности микрообъемов гетерогенной среды в окрестностях случайно выбранных точек наблюдения стохастических материалов. Показано, что существует корреляция между изменением уровня вариации объемного соотношения компонентов материала и уровнями вариации эффективных механических свойств при изменении размеров моделируемого фрагмента стохастической структуры. Наибольший разброс эффективных локальных параметров совпадает с резким изменением зависимости среднеквадратичной дисперсии, что позволяет сформулировать критерий представительности микрообъемов материала в окрестности точки наблюдения в виде ограничений на размер фрагмента гетерогенной среды.

Выдающиеся характеристики низкотемпературной керамики – низкая температура спекания, обеспечивающая сохранение функциональных характеристик спекаемой системы – определяются использованием сложных оксидных стекол различного состава в качестве легкоплавкого компонента, формирующего непрерывную фазу. Адекватное моделирование процессов получения низкотемпературной керамики требует учета зависимости теплофизических характеристик (термическое расширение, теплоемкость, теплопроводность, термостойкость) многокомпонентных оксидных стекол от их состава.

Известные расчетные методы определения свойств многокомпонентного стекла имеют недостатки, главным из которых является ограничение применимости расчетных методов определенными областями составов стекол [90], т.е. применение этих расчетных методов возможно не для всех составов стекол: известные расчетные методы разработаны в основном для обычных силикатных стекол и для широко применяемых промышленностью составов.

Достаточно успешно аддитивный закон применим для оценки температурных зависимостей коэффициентов теплоемкости и теплопроводности.

1.4. Исследование связанных процессов, сопровождающих уплотнение многокомпонентных деформируемых тел, с учетом механохимического взаимодействия компонентов

В.Н. Лейциным и М.А. Дмитриевой разработана модель механохимических процессов в ударно-нагруженных реагирующих дисперсных материалах, способных к экзотермическим химическим превращениям [30]. Данная модель учитывает возможность фазовых переходов, образование продукта химических превращений, механическую активацию реагирующих компонентов, фильтрацию расплавленного компонента смеси, изменение параметров состояния на каждом шаге физико-химических превращений, возможность формирования элементов структуры нанометрических размеров. Модель построена на решении связанных задач механики реагирующих сред, которые учитывают возможные физические механизмы тепло- и массопереноса, фазовых переходов, механохимических превращений, запуск которых и параметры макрокинетики в локальных микрообъемах определяются достигаемой степенью механоактивации в условиях интенсивного механического воздействия.

Результаты вычислительных исследований [40, 91-96] показали, что применение подходов компьютерного моделирования позволяет комплексно изучать связанные процессы в реагирующих дисперсных материалах на всех этапах ударного синтеза. Показано, что для получения прогноза степени механического активирования реагирующих компонентов, реализации различных режимов механохимических превращений и оценки интенсивности процессов механохимического синтеза необходимо учитывать макроскопические и локальные структурные параметры многокомпонентной реагирующей смеси вместе с характеристиками механического воздействия.

1.4.1. Физико-математическая модель механохимических процессов в ударно-нагруженных реагирующих дисперсных материалах

Модельная структура исходного деформируемого многокомпонентного дисперсного тела принимается в виде смеси частиц, которые образуют некий твердофазный каркас. Такой начальный объект образует регулярную структуру ячеек концентрационной неоднородности [30].

На рисунке 2 представлена геометрическая модель исходного тела.

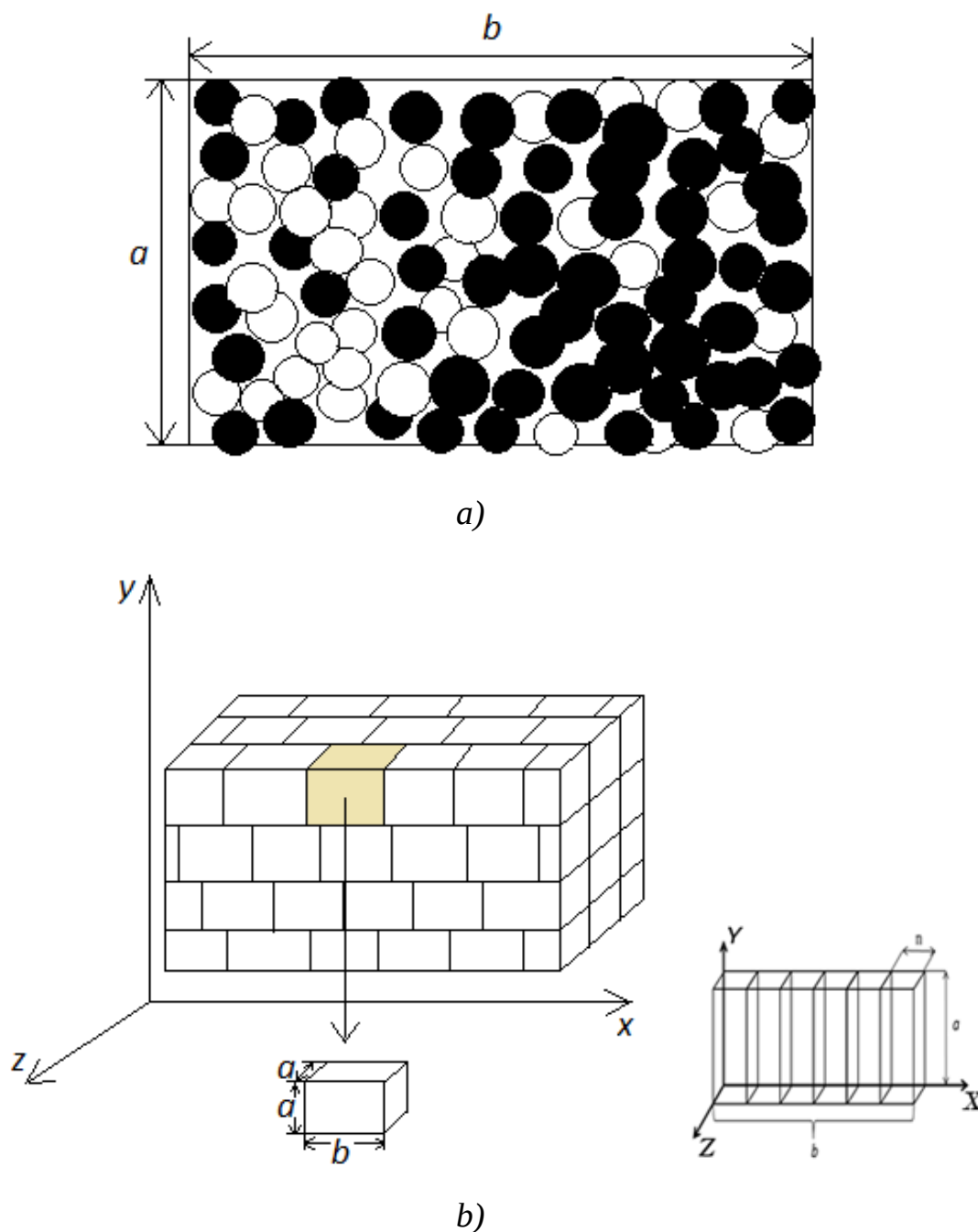


Рисунок 2 – Геометрическая модель исходной структуры дисперсного тела [30].

a) Модель реакционной ячейки (белые и черные сферы - смесь легкоплавких и тугоплавких компонентов). *b)* Набор реакционных ячеек, представляющих структуру модельного тела, представительный объем поделен на микрослои.

Ячейка периодичности имеет размеры $a \times a \times b$ и характеризуется неравномерным распределением концентраций модельных компонентов исходной смеси по длине b .

Считается, что все эффективные характеристики компонентов для каждого сечения $a \times a$ (микрослоя) постоянны, что, в свою очередь, позволяет соблюдать условие тепловой гомогенности каждого сечения модельного тела (микрослоя). Это позволяет формулировать основные законы сохранения относительно свойств компонентов смеси и эффективных параметров состояния для микрообъемов реакционных ячеек, как законы сохранения для микрослоев [30].

Макроскопическая структура концентрационной неоднородности является основной характеристикой структуры реального деформируемого многокомпонентного дисперсного тела. Модельное тело представляется совокупностью частиц дисперсных компонентов характерных размеров, спрессованных в компакт. Считается, что материал отдельных компонентов гетерогенного компакта однороден и изотропен с заданными физическими свойствами. Исходный компакт характеризуется средним относительным объемом пор, характерными размерами агломератов частиц и заданной дисперсией концентраций компонентов [30].

С позиций микромеханики композиционных материалов при выполнении естественных ограничений усреднения и принципа трансляционной симметрии структурно неоднородный материал можно представить в виде эффективной среды с макроструктурой [97].

Усреднение физических величин производится с учетом условий сходимости и описано в работе [88]. Модельный гетерогенный объект представляется геометрией некоторой области V с границей Γ , которая содержит множество непересекающихся областей v_i с поверхностями Γ_i и моделями сред,

занимающих эти области [88]. Представительным объемом области V_L с характерным размером L считается подобласть v_l размером $l \ll L$ для непрерывной внутри v_l функции $g(r)$, если существует и ограничена величина

$$\bar{g} = \frac{1}{v_l} \int_{v_l} g(r) dr \quad (1.1)$$

и если для сколь угодно малого числа δ_γ существует такое положительное число $\gamma(\delta_\gamma)$, что

$$\left| \frac{1}{v_l + \gamma l} \int_{v_l + \gamma l} g(r) dr - \frac{1}{v_l} \int_{v_l} g(r) dr \right| < \delta_\gamma. \quad (1.2)$$

Чтобы представительный объем v_l представлялся как элементарный макрообъем микронеоднородной среды, принимаем $L \gg l \gg l_w$, где l_w – характерный размер отдельного компонента. Это позволяет пренебречь влиянием масштаба осреднения l на значение усредняемой физической величины.

В вычислительном эксперименте модельный компакт делится на микрослои и все физико-химические процессы рассматриваются отдельно для каждого. Допускается, что в процессе механохимического синтеза или спекания возможна реализация процесса, в котором под действием градиента порового давления расплав легкоплавкого компонента смеси может перемещаться в пористом твердофазном каркасе, обеспечивая конвективный тепло- и массоперенос. С позиций теплофизики для температур каркаса и расплава применяются двухтемпературные уравнения теплового баланса с источниками и стоками тепла, полученные в [30] для одномерного случая, отвечающего фильтрации расплава одного из компонентов смеси в направлении, перпендикулярном плоскости слоя:

$$(1 - \Pi_i) \rho_s c_s \frac{\partial T_s}{\partial t} + \alpha_v f_T (T_s - T_l) = \frac{\partial}{\partial x} \left[\lambda_s (1 - \Pi_i) \frac{\partial T_s}{\partial x} \right] + q_{v+} + q_{v-}, \quad (1.3)$$

$$\Pi_i \rho_l c_l \frac{\partial T_l}{\partial t} - \alpha_v f_T (T_s - T_l) = \frac{\partial}{\partial x} \left[\lambda_l \Pi_i \frac{\partial T_l}{\partial x} \right] - c_l G_l \frac{\partial T_l}{\partial x},$$

где T_s – температура каркаса; T_l – температура расплава; ρ_s – эффективная плотность материала каркаса; ρ_l – плотность фильтруемого расплава; c_s – эффективная теплоемкость материала твердофазного каркаса при отсутствии деформации; c_l – теплоемкость фильтруемого расплава; Π_l – эффективная открытая пористость каркаса; α_v – коэффициент объемного внутреннего теплообмена между расплавом и каркасом; λ_s – эффективный коэффициент теплопроводности каркаса; λ_l – коэффициент теплопроводности расплава; $G_l = \rho_l v$ – расход расплава; f_T – относительная поверхность теплообмена каркаса; v – скорость движения расплава; q_{v-} – стоки энергии на фазовые превращения компонентов, компенсирующие источники тепла – q_{v+} механической природы до полного совершения работы фазовых переходов в каждом микрослое.

Поверхность теплообмена в сечениях модельного слоя представляется произведением полной поверхности частиц смеси до уплотнения на корректирующий параметр $0 < f_T < 1$. Этот параметр корректирует значение коэффициента объёмного внутреннего теплообмена, полученное в [98] для взаимодействия отдельных частиц с жидким теплоносителем.

Численно решается краевая двухтемпературная задача тепло-массопереноса.

Начальные условия задачи представляются в виде [30]:

$$t = t^*, T_l = T_s(x),$$

где $T_s(x)$ – исходное распределение температуры по толщине реагирующего слоя на момент времени t^* .

Граничные условия задачи [30]:

$$x = 0, \quad T_s = T_l = \tilde{T}, \quad x = nb, \quad \frac{\partial T_s}{\partial x} = 0, \quad \frac{\partial T_l}{\partial x} = 0$$

Решение краевой задачи теплового баланса в каждый момент времени представляется методом конечных разностей на четырехточечном шаблоне [30].

Уравнения теплового баланса заменяются сеточными на четырехточечном шаблоне $(n\tau, (m-1)h)$, $(n\tau, mh)$, $(n\tau, (m+1)h)$, $((n-1)\tau, mh)$, который представлен на рисунке 3 [99].

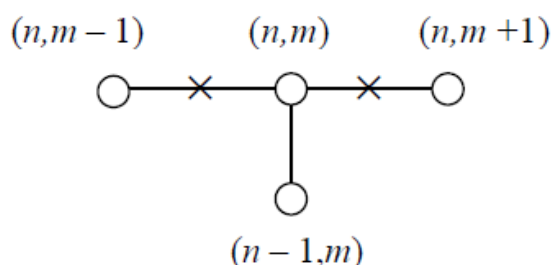


Рисунок 3 – Шаблон разностной схемы.

Для аппроксимации производных применяется неявная центрально-разностная схема метода конечных разностей [99]:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{T_m^n - T_m^{n-1}}{\tau} \quad \frac{\partial T}{\partial y} = \frac{T_{m+1}^n - T_{m-1}^n}{2h} \quad \frac{\partial^2 T}{\partial^2 y} = \frac{T_{m+1}^n - 2T_m^n + T_{m-1}^n}{h^2}$$

Схема решения обеспечивает ошибку аппроксимации: $O(\tau) + O(h^2)$ - первый порядок по времени и второй порядок по пространству [30]. Для случая отсутствия жидкой фазы уравнение теплового баланса легко получается из уравнения (1.3).

Считается, что макроскопически плоская волна прогрева распространяется в пористую квазигомогенную среду (спекаемый слой), характеризующую эффективными детерминированными структурными и физическими параметрами.

Динамическое нагружение. Рассматривается пошаговое термомеханическое нагружение микрослоев модельного деформируемого

многокомпонентного дисперсного тела, считая, что на каждом временном шаге дискретизации каждый микрослой, образованный пространственной сеткой дискретизации, приобретает равную долю от общих затрат энергии на прогрев и охлаждение спекаемого слоя.

При моделировании процесса уплотнения деформируемого многокомпонентного дисперсного тела считается, что исходный компакт при динамическом воздействии ведет себя как упруго-пластическое пористое тело [30].

Динамическое нагружение компакта моделируется единичным плоским ударным импульсом. Параметры состояния моделируемой сплошной среды после прохождения фронта динамического воздействия для однофазной пористой среды выражаются через исходные характеристики пористого тела до нагружения. Законы сохранения массы, энергии и импульса при динамическом нагружении принимаются в виде [100]:

$$\begin{aligned} D(1 - \Pi_0)\rho_0 D_p &= \rho_f(D_p - U_f), \\ (1 - \Pi_0)\rho_0 D_p^2 &= P_f + \rho_f(D_p - U_f)^2, \\ W_0 + D_p^2/2 &= W_f + (D_p - U_f)^2/2 + P_f/\rho_f, \end{aligned}$$

где D_p – скорость распространения импульса давления; U_f – массовая скорость; P_f – давление на фронте импульса; W_0 и W_f – удельные внутренние энергии среды до и после нагружения; ρ_0 и ρ_f – плотности материала перед фронтом динамического нагружения и за ним; Π_0 – начальная пористость.

Осредненные законы сохранения массы, энергии и импульса для эффективной сплошной среды [100]:

$$\begin{aligned}\frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla_i \rho v_i &= 0, \quad \rho = \rho_s(1 - \Pi), \\ \rho \frac{\partial v_i}{\partial t} &= \nabla_j \sigma_{ij}, \quad \frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + v_i \nabla_i, \quad \nabla_i = \frac{\partial}{\partial x_i}, \\ \rho \frac{dW}{dt} &= \sigma_{ij} \dot{\varepsilon}_{ij}, \quad \dot{\varepsilon}_{ij} = \frac{1}{2}(\nabla_i v_j + \nabla_j v_i), \quad \sigma_{ij} = -P\delta_{ij} + S_{ij}, \\ \Pi &= \frac{4}{3}\pi a_n^2 \zeta, \quad i, j = 1, 2, 3,\end{aligned}$$

где a_n, ζ – радиус и концентрация пор; ρ – средняя плотность; $\sigma_{ij}, \dot{\varepsilon}_{ij}$ – осредненные компоненты тензоров напряжений и скоростей деформации; v_i – i -я компонента скорости; W – удельная внутренняя энергия; P – давление; S_{ij} – девиатор тензора напряжений.

Модель пористого тела при динамическом нагружении представляется модифицированной моделью Нестеренко [100]. Сферически-симметричная модель Нестеренко представлена на рисунке 4.

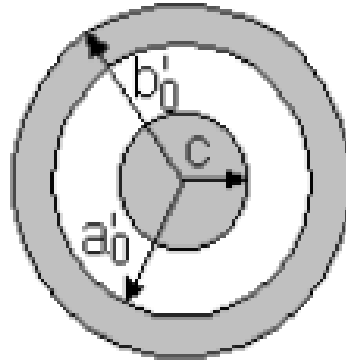


Рисунок 4 – Модель единичной ячейки Нестеренко [100].

С размерами [100]:

$$a_0 = \frac{d}{2} \quad b_0 = \frac{d}{2} \sqrt[3]{\frac{1}{1 - \Pi_0}}; \quad c = \frac{d}{2} \sqrt[3]{2 - \frac{1}{1 - \Pi_0}}.$$

В модели Нестеренко в качестве характерного размера вводится размер частиц. Учитывается зависимость теплофизических свойств от температуры. Это

позволяет рассматривать локализацию интенсивных пластических деформаций на границах частиц.

Определяющие соотношения пористой среды с помощью модели Нестеренко выражаются в виде [100]:

$$\begin{aligned}
 P(t) &= 2 \int_{a_n}^{b_n} \left\{ \sigma_{T1} \left(1 - \frac{T}{T_m} \right) - 6\eta_m \exp \left[B \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \right] \left(\frac{\dot{r}}{r} \right) \right\} \frac{\partial r}{r} \cdot \\
 &- \rho_s \left[(a_n' \cdot \ddot{a}_n' + 2\dot{a}_n'^2) \left(1 - \frac{a_n'}{b_n'} \right) - \frac{1}{2} \dot{a}_n'^2 \left(1 - \frac{a_n'^4}{b_n'^4} \right) \right]; \\
 \rho_s c_s \dot{T} &= -2\sigma_{T1} \left(1 - \frac{T}{T_m} \right) \frac{\dot{r}}{r} + 12\eta_m \exp \left[B \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_m} \right) \right] \cdot \left(\frac{\dot{r}}{r} \right)^2; \\
 b_n' &= [a_n'^3 + a_0'^3 \cdot (\alpha_0 - 1)]^{1/3}; \quad r = (r_0^3 - a_0'^3 + a_n'^3)^{1/3}; \\
 a_n' &\geq c = \frac{d}{2} \sqrt[3]{2 - \alpha_0}; \quad \alpha_0 \leq \alpha^*.
 \end{aligned}$$

Работу, которую необходимо совершить для разрушения поверхностных слоев частиц, можно оценить с использованием соотношения Ирвина [101]:

$$A_* = \pi(1 - \nu^2)E^{-1}K_{IC}^2,$$

где A_* - удельная работа увеличения площади трещины, K_{IC} - трещиностойкость материала.

Суммарная энергия, затрачиваемая на разрушение поверхностных слоев со всех частиц микрослоя записывается в виде [30]:

$$W_o = \sum_{i=1}^M \frac{2\pi(1 - \nu_i^2)}{E_i} K_{Ii}^2 S_{qi},$$

где M - число частиц в микрослое модельного компакта.

Макрокинетика химических превращений. Для моделирования скорости механохимических превращений реагирующих компонентов используется закон Аррениуса. Макрокинетика химических превращений тугоплавких компонентов представляется в виде [102]:

$$\partial z / \partial t = k_0 \exp(-E_a/RT) \varphi(z) = \Phi(T, z),$$

где в присутствии твердофазного каркаса:

$$\Phi(T, z) = k_0 e^{-E_a/RT} (e^{-mz} z^{-n}),$$

в соответствии с законом скорости химических превращений:

$m = 0, n = 0$ – линейный;

$m = 0, n = 1$ – параболический;

$m = 0, n = 2$ – кубический;

$m > 0, n = 0$ – экспоненциальный.

При взаимодействии по типу «твердое тело – жидкость» функция торможения выглядит в виде [30]:

$$\varphi(z) = (1 - z)^{m-1/n}$$

Зависимость константы скорости химической реакции от температуры задается в виде [102]:

$$k = k_0 \exp(-E_a/RT),$$

где k_0 – предэкспоненциальный множитель; E_a – энергия активации; R – универсальная газовая постоянная; T – температура.

Учитывается масштабный фактор [30]:

$$k_0 = \underline{k}/b^n$$

Считается что, энергия активации представима функцией от работ пластической деформации поверхностных слоев частиц реагирующих компонентов и их разрушения в виде [30]:

$$E_a = E_0 - H(P - P_i^*)\alpha_i A_i,$$

где E_0 – исходное значение энергии активации химических превращений; H – функция Хевисайда; P_i^* – критические значения давления, определяющие вид механизма активации; α_i – согласующие параметры, отражающие влияние работы механического воздействия A_i , изменяющей по i -му механизму реакцию

способность смеси. Согласующие параметры α_i обеспечивают соответствие вычислительных и лабораторных экспериментов.

Изложенный подход позволяет оценить кинетику механохимических превращений, запуск которых и параметры макрокинетики определяются достигаемой степенью механоактивации в локальных микрообъемах смеси компонентов.

Фильтрация жидкой фазы. Фильтрация жидкой фазы в пористом теле представляется в виде [30]:

$$-\nabla P_{\text{ж}} + \rho l g = F(|v|) \frac{v}{|v|}$$

Выражение для фильтрации связывает скорость фильтрации с градиентом давления жидкой фазы и массовой силой. При моделировании рассматривается достаточно медленное движение вязкой жидкости, поэтому связь силы сопротивления при движении жидкой или газовой фазы со скоростью фильтрации записывается в виде закона Дарси [103]:

$$F(v) = \left(\frac{\mu}{K}\right) v,$$

где v – скорость фильтрации, μ – вязкость жидкой фазы, K – проницаемость пористой среды.

Оценка скорости фильтрации жидкой фазы показывает, что процесс происходит при малых числах Рейнольдса. Это определяется относительно высокой вязкостью фильтрующейся жидкости и малыми сечениями каналов в компакте. Все значения чисел Рейнольдса для всех типов модельных материалов оцениваются значениями меньше 20 [30].

Закон сохранения импульса с учетом уравнения неразрывности [30]:

$$\nabla P_{\text{ж}} = -\frac{\mu}{K} v, \quad \nabla v = 0.$$

Значение коэффициента проницаемости пористой среды твердых однородных сферических частиц оценивается соотношением [104]:

$$K = \frac{\Pi^2 d^2}{180(1 - \Pi)^2},$$

где d – диаметр частиц, Π – пористость среды.

Несущая способность твердофазного каркаса моделируемой многокомпонентной дисперсной среды выражается эффективным пределом текучести по закону смеси [30]:

$$P_k = C_i \sigma_T^i,$$

где C_i – объёмная концентрация компонентов смеси, σ_T^i – предел текучести компонентов смеси.

Импульс динамической нагрузки выражается по В.Г. Щетинину [105]:

$$Pf = (1 - \Pi_0) \rho_0 D_p U_f - P_k$$

Выражение для порового давления под действием термокапиллярных сил получено А.М. Тимохиным и А.Г. Князевой в виде [106]:

$$P_{tk} = (C_B \alpha_{tB} - (C_A \alpha_{tA} + C_{AB} \alpha_{tAB} + \Pi_{om})) \frac{(T - T_0)E}{1 - 2\nu}.$$

1.5. Заключение по главе

Таким образом, для исследования и решения поставленных задач можно выделить следующие вопросы и предложения:

1. Актуально развитие теоретического подхода исследования механохимических процессов в нагруженных реагирующих дисперсных материалах, способных к экзотермическим механохимическим превращениям и обоснования технических решений спекания. Преимуществом данного подхода является возможность ее расширяемости и дополняемости новыми расчётными модулями.

2. Не исследован вопрос о способах управления процессами формирования структуры совместноспекаемого низкотемпературного

керамического материала (LTCC – для микроэлектроники), деформирования и остаточных напряжений с целью получения возможности прогнозирования режимов синтеза и спекания конечного продукта с необходимым набором свойств и требуемой структурой посредством направленного изменения характеристик технологических режимов, таких как: удаление связующего, уплотнение, прогрев, выдержка, а также исходных параметров спекаемых образцов – пористость, распределение концентраций исходных компонентов и их фракционного состава, плотность упаковки и прочее. Такая актуальная задача, как 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.

3. Прогнозирование характеристик продукта совместно спекаемой низкотемпературной керамики возможно с развитием методов оценки эффективных характеристик гетерогенного материала на всех технологических этапах его получения.

4. Подход микромеханики гетерогенных композиционных материалов [34] позволяет исследовать поведение отдельных компонентов гетерогенной среды (частиц, агрегатов частиц и реакционных ячеек) с применением подходов классической механики деформируемого твердого тела. При этом, микромеханический подход позволяет рассматривать макрокинетические процессы в многокомпонентном теле как в однородном. Для получения прогноза эффективных локальных свойств материала, предлагается выбирать представительные объемы гетерогенного тела, размеры которых находятся в области резкого изменения характера зависимости дисперсии исходных концентраций компонентов от размера представительного объема [84].

Глава 2. Исследование процессов спекания дисперсного тела.

2.1. Физико-математическая постановка: кинетика спекания, учет полидисперсности, оценка локальных остаточных напряжений в матрице спеченного тела

Для исследования процессов спекания дисперсных компактов модель физико-химических процессов [30] дополнена новыми элементами, которые учитывают следующие процессы: предварительное уплотнение (прессование) материала; размягчение и деструкция связующего (компонент для подготовки шликера) в локальных микрообъемах спекаемого слоя, которые производятся при относительно низких температурах и занимают достаточно длительное время; спекание дисперсных компонентов; оценка эффективных характеристик полученного материала [43, 46-50].

Так как при спекании не происходит появления расплавленной фазы и фильтрации расплавленного компонента, двухтемпературные уравнения (1.3) преобразуются в однотемпературные. Также не учитывается динамическое нагружение спекаемого компакта при моделировании.

Спекание тела реализуется при нагреве до критической температуры легкоплавкого компонента, который формирует матрицу получаемого композита. Макроскопический процесс объемного деформирования – усадка многокомпонентного дисперсного пористого тела является внешним проявлением процесса спекания, который можно рассмотреть с классических позиций Скорохода [31].

Спекание дисперсного тела определяется стремлением к уменьшению свободной поверхностной энергии, изменение которой при всестороннем сжатии представляется в виде [31]:

$$\Delta F = p\Delta V,$$

тогда эффективное давление можно записать в виде [31]:

$$p = \frac{dF}{dV}.$$

Для оценки уменьшения свободной энергии при спекании применим уравнение [31]:

$$\frac{dF}{dV} = \frac{3\sigma(T)}{r_0} \frac{\chi(1-\Pi)^2}{[\Pi+(1-\Pi)\chi]^2},$$

где σ – поверхностное натяжение, r_0 – радиус частиц, $\chi = r_{\text{п}}/r_0$, $r_{\text{п}}$ – радиус пор.

Уравнение равновесия записывается в виде [31]:

$$\frac{d\Pi}{dt} = -\frac{9}{4} \frac{\sigma(T)}{\eta(T)r_0} \frac{\chi\Pi(1-\Pi)^2}{[\Pi+(1-\Pi)\chi]^2},$$

а в случае, когда размер пор сопоставим с размером частиц, т.е. $\chi \cong 1$, уравнение равновесия принимает вид [31]:

$$\frac{d\Pi}{dt} = -\frac{9}{4} \frac{\sigma(T)}{r_0\eta(T)} \Pi. \quad (2.1)$$

Минимальная достигаемая пористость спеченного тела определяется возможностью максимальной плотной упаковки одной из фракций тугоплавких компонентов [45].

При исследовании технологических условия спекания LTCC важно учесть, что одним из технологических приемов достижения заданных характеристик является определение требований к характеристикам исходных компонентов смеси, обеспечивающим требуемую плотность тугоплавких компонентов. Формирование субструктуры контактирующих частиц какой-либо крупной фракции полидисперсных (по размеру) тугоплавких компонентов может препятствовать достижению предельной плотности и достижимого размера пор.

Формирование тугоплавкой субструктуры в спекаемом теле при достижении плотной упаковки возможно на разных структурных уровнях для различных размеров фракций компонентов. Сформированная субструктура обеспечивает прочность и устойчивость получаемого тела, а с момента полного его формирования ограничивает консолидацию частиц смеси внутри субструктуры.

К монодисперсным материалам можно отнести материалы, характеризующиеся разбросом диаметров частиц до 5%. Для таких материалов формирование плотной макроструктуры упаковки частиц возможно только после длительного внешнего механического воздействия [107]. Удовлетворяющих этому условию набор частиц будем считать отдельной фракцией.

При моделировании допускается, что крупные частицы тугоплавких компонентов имеют округлую форму, и для них применим анализ оптимизации по размерам. Согласно результатам [108] вероятностный механизм формирования блочных структур реализуется при соотношении размеров фракций:

$$\sqrt{10} - \sqrt{30} \sim 3 - 5$$

В соответствие с этим, для отношения размеров отдельных фракций частиц тугоплавких компонентов в вычислительных экспериментах справедливо выбрать отношение [42]:

$$d_{i-1} < 0.25 d_i, \quad (2.2)$$

В рассмотренном случае частицы мелкой фракции располагаются между частицами крупной в процессе уплотнения спекаемой керамики.

Согласно [109] для формирования беспористого спеченного материала достаточно использования частиц трех фракций тугоплавких компонентов.

Обозначим средний размер каждой фракции тугоплавких частиц - $d_{max} > d_{midi} > d_{mini}$. Условием достижения плотной упаковки на макро-, мезо- или миниуровне будет являться следующее: процесс уплотнения спекаемого тела протекает до достижения некоторого предельного значения объемной концентрации тугоплавкого компонента смеси, определяемого формированием субструктуры взаимодействующих частиц какой-либо фракции [45]. Уменьшение пористости будет невозможно после завершения формирования субструктуры контактирующих частиц на рассматриваемом структурном уровне.

Минимальные значения исходной пористости на каком-либо структурном уровне, обеспечивающие получение плотной упаковки частиц одной из фракций, можно оценить, зная распределения объемных концентраций исходных компонентов. Такое значение пористости в локальных микрообъемах спекаемого

компакта можно определить как разницу значений исходной пористости и пористости, обеспечивающей получение плотной упаковки частиц одной из фракций с учетом значения средней насыпной плотности этой фракции порошка, которая, в свою очередь, определяется формой частиц.

Принимается, что предельная объемная концентрация крупных частиц каждой фракции не превышает максимальную концентрацию, достижимую при насыпной плотности частиц отдельной фракции тугоплавкого компонента (d_{max} , d_{midi} , d_{mini}): $C_{bd} = C_{bd\ i}$, $i = max, midi, mini$. Для каждой фракции частиц используемых порошков тугоплавких компонентов рассматривается отдельное значение предельной объемной концентрации, величина которой определяется экспериментально согласно ГОСТ 19440-94 и зависит, главным образом, от формы частиц рассматриваемой фракции.

Если формирование субструктуры определяется взаимодействием в локальных объемах рассматриваемой ячейки периодичности крупных частиц d_{max} , то можно ожидать, что он будет определять состояние всего локального объема ячейки, как это показано на рисунке 5. Для каждого локального объема спекаемой керамики эту субструктуру можно считать макроскопической, поскольку она определяет характеристики всего локального объема. К таким характеристикам можно отнести, например, остаточную пористость.

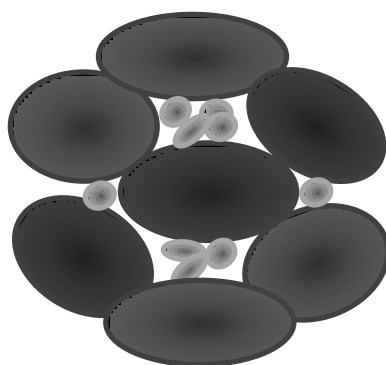


Рисунок 5 – Формирование субструктуры контактирующих частиц отдельных фракций.

Если концентрация частиц тугоплавкого компонента, увеличивающаяся в процессе спекания из-за уменьшения относительного объема пор, достаточна для

формирования субструктуры, то в момент достижения состояния спекаемой низкотемпературной керамики, отвечающей плотной упаковке тугоплавких частиц, процесс уменьшения пористости прекратится. Исходная объемная концентрация D_{max} рассматриваемой доли частиц максимального размера определяется, как $D_{max} \cdot C_{Refractory}$.

Возможность образования субструктуры на макроуровне рассматривается, когда значение концентрации доли частиц максимального размера тугоплавкого компонента смеси $D_{max} \cdot C_{Refractory} / (1 - C_p)$, где C_p - начальная концентрация пор, становится равной предельному значению объемной концентрации $C_{bd\ max}$ [45].

После некоторых преобразований, получим выражение для оценки минимального относительного объема пор, необходимого для возможности уплотнения деформируемого многокомпонентного дисперсного тела на макроуровне и роста концентрации D_{max} до максимальной величины [45]:

$$C_{p1} = 1 - D_{max} \cdot C_{Refractory} / C_{bd\ max}. \quad (2.3)$$

С уменьшением пористости исходной смеси при спекании на величину C_{p1} происходит образование силовой субструктуры крупными частицами тугоплавких компонентов. При образовании субструктуры происходит ограничение дальнейшего локального снижения значения пористости. Это позволяет оценить величину локальной минимальной пористости [45]:

$$P_{min1} = C_p - C_{p1}, \text{ когда } C_p > C_{p1}. \quad (2.4)$$

На каждом временном шаге моделирования в процессе итерационного уточнения текущей структуры и свойств происходит пересчет всех объемных концентраций компонентов относительно исходного состояния.

При выполнении локального условия $C_p < C_{p1}$ формирование субструктуры крупными частицами d_{max} не происходит. В таком случае формирования субструктуры спекаемого тела возможно тугоплавкими частицами средних размеров d_{midi} . Получаем субструктуру на мезоскопическом уровне. Как ранее описывалось, субструктура на мезоуровне возникает в части объема частиц

тугоплавких компонентов, определяемого при вычитании от исходного объема крупных частиц d_{max} и некоторого присоединенного объема легкоплавкого компонента - дисперсионной среды (следуя модели дисперсии Ходакова [110]).

Условие формирования некоторой субструктуры на мезоуровне деформируемого многокомпонентного дисперсного тела может быть сформулировано следующим образом: если для фракции d_{midi} частиц, меньших d_{max} , удовлетворяющей ограничению на размер частиц отдельных фракций (2.2), выполнимо условие достижения плотной упаковки.

Образование субструктуры частицами d_{midi} останавливает процесс уменьшения объема пор внутри субструктуры на мезоуровне.

Выполнив несколько несложных преобразований можно оценить величину исходной пористости C_p , которая обеспечит достижение плотной упаковки частицами фракции тугоплавких компонентов d_{midi} :

$$C_{p2} = 1 - D_{midi} \cdot C_{Refractory} / C_{bd\ midi} - \varphi_0 \cdot D_{max} \cdot C_{Refractory}, \quad (2.5)$$

где φ_0 - позволяет учесть фактическое объемное содержание твердой фазы в суспензии с учетом присоединенного объема части дисперсионной среды (по модели Ходакова [110])

Значение локальной минимальной пористости для ограниченного мезообъема смеси при сформированной субструктуры на мезоуровне можно оценить следующим выражением:

$$P_{min2} = (C_p - C_{p2})(1 - \varphi_0 \cdot D_{max} \cdot C_{Refractory}), \text{ когда } C_p > C_{p2}, \quad (2.6)$$

где множитель $(1 - C_p - \varphi_0 \cdot D_{max} \cdot C_{Refractory})$ определяет долю локального объема смеси, полученного после вычитания объема крупных частиц d_{max} и некоторого присоединенного объема дисперсионной среды.

Формирование субструктуры на других иерархических уровнях структуры последующими фракциями частиц d_i , при $i = min$ возможно, если локальное значение исходной пористости смеси удовлетворяет требованию:

$$C_{p3} = 1 - D_{mini} \cdot C_{Refractory} / C_{bd\ mini} - \varphi_0 \cdot (D_{max} + D_{midi}) \cdot C_{Refractory}. \quad (2.7)$$

Субструктура на микроуровне из частиц d_{mini} возникает в части объема частиц тугоплавких компонентов, определяемого при вычитании от исходного сумм объемов крупных частиц d_{max} и d_{midi} и некоторого присоединенного объема легкоплавкого компонента.

Локальная минимальная пористость деформируемого многокомпонентного дисперсного тела может быть представлена в виде:

$$P_{min3} = (C_P - C_{p3})(1 - \varphi_0 \cdot (D_{max} + D_{midi}) \cdot C_{Refractory}), \quad (2.8)$$

если $C_P > C_{p3}$.

Полученный результат можно обобщить на число фракций крупных частиц, большее трех.

Таким образом, алгоритм учета формирования субструктуры частиц тугоплавких компонентов определяется заданием минимальной пористости деформируемого многокомпонентного дисперсного тела:

1. если для некоторого микрообъема спекаемой среды $C_{p1} < C_P$, то минимальная пористость оценивается выражением (2.4);
2. если $C_{p2} < C_P$, то прогнозируемая минимальная пористость оценивается выражением (2.6);
3. если $C_{p3} < C_P$, то прогнозируемая минимальная пористость оценивается выражением (2.8);
4. если условия формирования субструктуры частиц керамики на макро, мезо или мини уровнях (2.3), (2.5) и (2.7), соответственно, не выполняются, то задается $P_{min} = P_{min0}$. В качестве малого значения «нулевой» исходной пористости P_{min0} в вычислительных экспериментах используется величина 0,01.

Если для смеси тугоплавких компонентов условие (2.2) не выполняется, то три фракции частиц d_{max} , d_{midi} , d_{mini} можно объединить в одну с эффективным значением размера тугоплавких частиц

$$d_{ef} = \frac{d_{max} \cdot D_{max} + d_{midi} \cdot D_{midi} + d_{mini} \cdot D_{mini}}{D_{max} + D_{midi} + D_{mini}}. \quad (2.9)$$

Усадка компакта. Структура материала после спекания определяется макроскопическим процессом объемного деформирования твердого тела –

усадкой исходного компакта. Практически однородная усадка для всех направлений наблюдается в спеченных образцах с формой порошковых компонентов близкой к равноосной [111].

По результатам исследований работы [112] важно отметить, что ограничение процесса усадки в каком-либо направлении приводит к росту степени усадки в остальных направлениях. При этом значение общей объемной усадки сохраняется, а сокращение общего объема пор в процессе усадки не нарушается даже при изменении формы спекаемого тела или при различной линейной усадке [34].

В качестве параметра анизотропии усадки рассматривается отношение R/A , где $R = \Delta l_r / l_r$ представляет усадку в направлении, перпендикулярном главному направлению (направлению одноосного сжатия при прессовании), в то время, как $A = \Delta l_a / l_a$ представляет усадку в направлении, параллельном главному. Анизотропия усадки при спекании, т.е. отличие значения параметра R/A от единицы при воздействии внешнего давления прессования наблюдалось многими исследователями [111].

На рисунке 6 показана схема механизма усадки спеченного компакта низкотемпературной керамики [45].

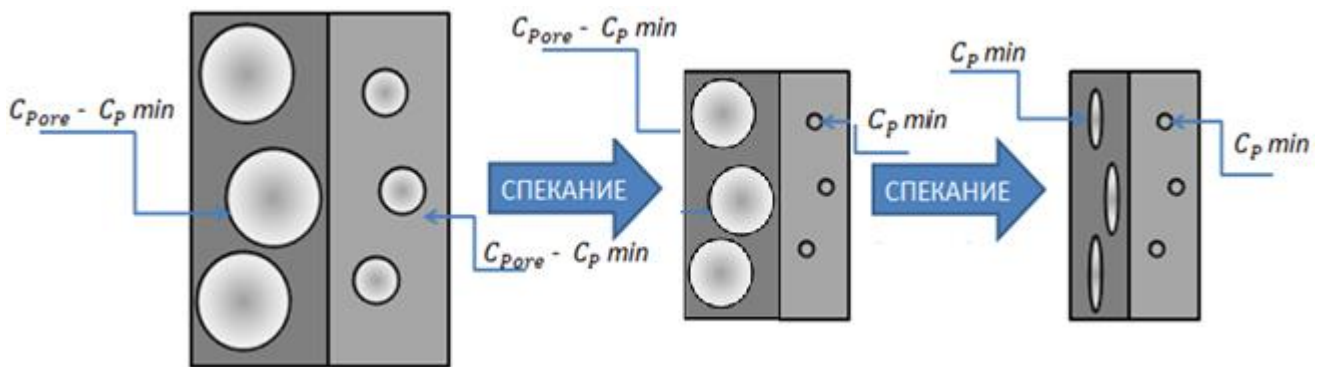


Рисунок 6 – Схема механизма усадки спеченного тела ($C_{pore} - C_p min > 0$ – условие сферически-симметричного сжатия материала).

Если при спекании в отдельных микрослоях (или в пакете микрослоев) достигнуто предварительно оцененное минимальное значение пористости, то с

этого момента симметричное объемное затекание пор прекращается из-за образования субструктуры какой-либо фракцией тугоплавкого компонента.

Степень объемной усадки в различных мезообъемах определяется разностью между пористостью исходного компакта и величиной минимального относительного объема пор. С остановкой уменьшения пористости в каком-либо выбранном периодичном микрообъеме спекаемого тела прекращается усадка в плоскости слоя и увеличивается по толщине этого слоя. При этом форма пор в той зоне, где субструктура еще не сформировалась, начинает вытягиваться в плоскости микрослоя.

Кинетика спекания (эволюция пор при спекании) дисперсного тела определяется решением уравнения (2.1), имеющим вид

$$P = P_0 \exp \left(- \frac{9\sigma(T)}{4r_0} \int_0^t \frac{dt}{\eta(T)} \right).$$

Реальная структура низкотемпературной керамики представляется исходным телом, формируемым послойно из смеси компонентов: тугоплавких, легкоплавкого и некого связующего. Тугоплавкие и легкоплавкие компоненты размешиваются со связующим, далее полученная масса проходит прокатку, сушку и укладывается послойно.

Для неоднородных микрообъемов спекаемого тела значения лапласовых капиллярных давлений [31] значительно отличаются от средних величин по всему компакту. Соответственно, необходим учет структурно-геометрических факторов спекания, независимо от особенностей механизмов течения вещества [113].

Для низкотемпературной керамики получение исходных компактов композиционного материала происходит послойным нанесением материала. При таком формировании компакта технологическими параметрами образования слоев являются неоднородность размеров частиц и их упаковки. Также необходим учет формирования интерфейсов между слоями. Исходная структура модельного гетерогенного тела должна отражать макроскопическую неоднородность

размеров и концентраций компонентов и пор в слоях и межслойных интерфейсах [45].

Моделируемый представительный объем спекаемой LTCC отражает все размеры и структуру исходной дискретной системы.

Рассматривается возможность фазовых переходов полимерного связующего (плавление, термическая деструкция и испарение [114]) при спекании моделируемого тела и появление добавочного компонента в виде твердокристаллического остатка.

Начало фазовых переходов обуславливается достижением температуры микрослоя заданных критических значений. Оценка теплотерь на фазовые переходы плавления и деструкции связующего производится с использованием термодинамического подхода заданием стоков энергии в уравнениях теплового баланса (1.3).

Считается, что процессы фазовых переходов имеют некоторый инкубационный период. В вычислительном эксперименте подбирается малый шаг по времени, обеспечивающий в каждом микрослое возможность контроля тепловых затрат на фазовые переходы в связующем (термическую деструкцию полиорганосилоксанов [114]). Пористость определяется удельным объемом жидкой фазы и текущим значением удельного объема пор.

На рисунке 7a), который представляет частный вариант модельной структуры исходного дисперсного тела. Связующее обеспечивает соединение частиц компонентов смеси и модельных слоев, и вместе с порами занимает межчастичное расстояние. Модельный представительный объем исходного компакта выделен прямоугольником. Он отражает всю структурную неоднородность представительного объема. Структура всего модельного исходного тела представляется макроструктурой представительных объемов.

На рисунке 7b) изображено поперечное сечение исходного модельного тела, составленного из трех ячеек.

Процесс спекания запускается прогревом исходного компакта с боковой поверхности – это плоскость слоев, в нашем случае плоскость $(x, y, 0)$. Как и в

рассмотренном ранее случае динамического нагружения, (подраздел 1.4.1), главным направлением можно считать направление z , перпендикулярное поверхности слоев, поскольку в макроскопической системе координат x, y, z это направление является направлением развития всех физико-химических процессов, сопровождающих спекание керамики.

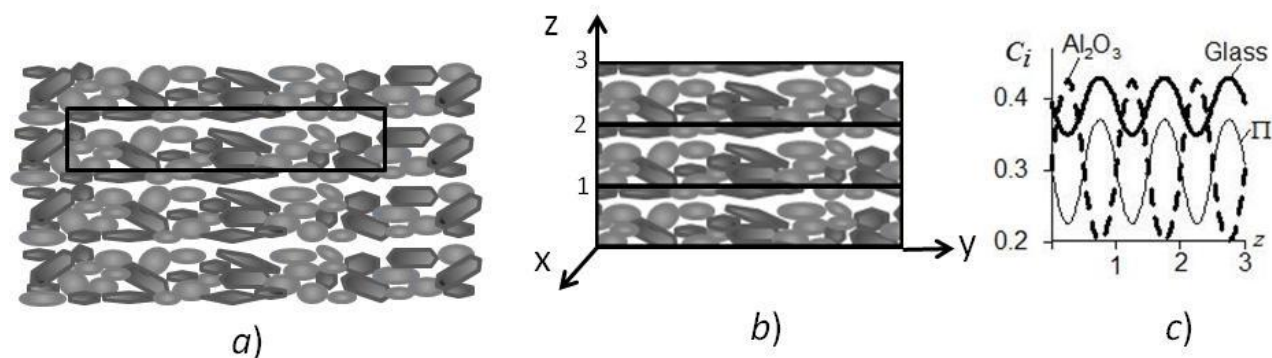


Рисунок 7 – Дисперсное тело до спекания.

a) Пример структуры поперечного сечения; *b)* Сечение модельного тела; *c)* Распределение объемных концентраций для двух компонентов и пор.

Для компьютерного моделирования используются осредненные параметры структурных элементов и характеристик взаимодействия внутренних компонентов представительного объема. На рисунке 7*c)* приведены характерные распределения средних объемных концентраций компонентов и пор C_i рассматриваемого модельного тела в главном направлении, отвечающие среднему квадратичному отклонению $\sigma(C_i)=0,1$.

Локальная неравномерность усадки при спекании исходного компакта определяется существенно различными концентрациями компонентов и удельного объема пор в различных зонах ячейки периодичности - условиями взаимодействия дискретных компонентов (и пор) в сечениях исходных слоев и в межслойных интерфейсах. Свободной усадке в виде всестороннего симметричного сжатия материала в процессе затекания пор в мезообъемах представительного объема с повышенной локальной пористостью препятствуют окружающие эту зону мезообъемы с пониженной пористостью – в случае слоистой среды такие зоны расположены сверху и снизу «высокопористых»

мезообъемов. В этом случае возможное изменение поперечного сечения представительного объема в плоскости xu определяется изменением сечения «низкопористых» мезообъемов ячеек периодичности. Это одно из проявлений трансляционной симметрии. Поскольку препятствие усадке в каком-либо направлении не изменяет общего значения объемной усадки, следствием неоднородности пористости будет анизотропия усадки с повышенным значением усадки в направлении z .

В спеченном композиционном материале возможны остаточные напряжения, вызванные разностью коэффициентов термического расширения дисперсных компонентов и матрицы. В работе В.А. Зиминной и И.Ю. Смолина [115] описан анализ остаточных напряжений в многослойной высокотемпературной керамике на основе аналитического решения. Показано, что распределения максимальных напряжений управляется варьированием толщин слоев композита, а для оценок следует использовать значения физико-механических свойств компонентов для высоких температур, а не среднего значения температуры.

Расчет остаточных напряжений должен учитывать стадию вязкопластической релаксации напряжений при охлаждении спеченной керамики до лабораторной температуры. Четкой границы перехода матрицы спеченного материала из вязко-пластического в упругое не существует. В работе [116] для оценки остаточных термических напряжений предлагается ввести в рассмотрение температурную точку перехода материала в упругое состояние T_p . Обосновано допущение о скачкообразном переходе в упругое состояние, с учетом которого можно считать, что в интервале температур от температуры спекания до температурной точки перехода температурные напряжения релаксируют до пренебрежимо низкого уровня. Принимается, что при переходе в упругое состояние остаточные напряжения перестают релаксировать и оценка напряжений возможна с позиций термоупругости [117].

Правило смесей применено для построения температурных зависимостей эффективных механических характеристик матрицы керамики. Примером

применения правила смесей для оценки эффективных упругих характеристик (коэффициентов Ламе) двухкомпонентного материала может служить [87]:

$$\langle \lambda \rangle = c_1 \lambda_1 + c_2 \lambda_2; \quad \langle \mu \rangle = c_1 \mu_1 + c_2 \mu_2;$$

где c_1 и c_2 – объемные концентрации, λ_1, μ_1 и λ_2, μ_2 – коэффициенты Ламе компонентов композиционного материала.

Коэффициенты теплоемкости и теплопроводности в интервале от 0 до 1300 °С можно оценить уравнениями [90]:

$$C_T = C_0 (1 + 0,00039 \cdot t) \text{ кДж/(кг} \cdot \text{К)} \text{ и } \lambda_T = \lambda_0 (1 + 0,0009 \cdot t) \text{ Вт/(м} \cdot \text{К)},$$

где t – температура, C_0 и λ_0 – удельная теплоемкость и коэффициент теплопроводности при температуре 0° С,

$$C_0 = 0,01 (C_1 P_1 + C_2 P_2 + C_3 P_3 + \dots + C_i P_i);$$

$$\lambda_0 = 0,01 (\lambda_1 P_1 + \lambda_2 P_2 + \lambda_3 P_3 + \dots + \lambda_i P_i),$$

где C_i, λ_i – константы.

Более точный способ оценки теплоемкости стекла был предложен Шарпом и Гинтаром. В температурном интервале от – 200 до 1300 °С удельная теплоемкость стекла определяется зависимостью

$$C_T = \frac{a_0 t + C_0}{0.00146 t + 1}, \quad (2.10)$$

где $a_0 = 0,01 (a_1 P_1 + a_2 P_2 + a_3 P_3 + \dots + a_i P_i)$; $C_0 = 0,01 (C_1 P_1 + C_2 P_2 + C_3 P_3 + \dots + C_i P_i)$; a_i и C_i – константы.

В развиваемом подходе компьютерного моделирования использован второй подход теплоемкости (Шарпа и Гинтара), как более точный [90].

Для различных составов стекол различные методы оценки вязкости стекломассы предложены М.В. Охотиным, Т.Д. Андрюхиной, А.А. Аппеном [118] и другими исследователями. На настоящем этапе работ эффективная зависимость вязкости стекольной массы от температуры задается аппроксимацией известных экспериментальных данных.

Для боросиликатного стекла типа пирекс применима температурная зависимость коэффициента теплопроводности [119]:

$$\lambda = A + B \lg T, \quad (2.11)$$

где $A = -0,003523$; $B = 0,002454$.

По температурной зависимости вязкости стекла [87] можно отметить значение температуры, при охлаждении до которой вязкость стекла начинает превышать значение вязкости стекла в момент спекания на 10 и более порядков, вызывая соответствующее уменьшение скорости релаксационных процессов. Для боросиликатного стекла в качестве температурной точки перехода в упругое состояние можно использовать значение $T_p = 800^\circ\text{K}$, отмеченное на рисунке 8.

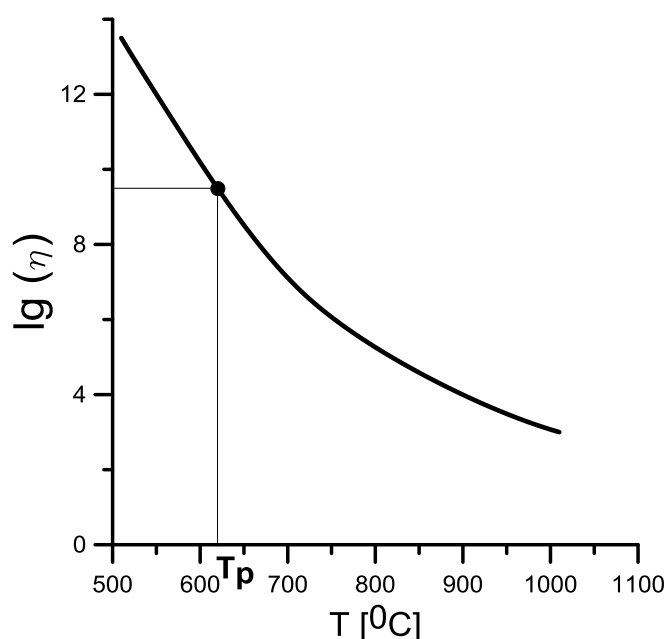


Рисунок 8 – Температурная зависимость вязкости боросиликатного стекла [87].

Для оценки остаточных напряжений рассматривается температурный диапазон:

$$\Delta T = T_p - T_0, \quad (2.12)$$

где T_p – температурная точка перехода, T_0 – начальная температура.

Считается, что для значений температуры $T \geq T_p$ значения температурных напряжений $\sigma_T \approx 0$.

С позиции термоупругости локальное значение остаточного объемного температурного напряжения можно выразить через локальную величину остаточной объемной деформации соотношением:

$$\sigma_x = \theta_x K, \quad (2.13)$$

где θ_x – объемная деформация в локальной точке x , определяемая остаточными термическими напряжениями в матрице спекаемого композиционного тела после охлаждения, а K – эффективный модуль объемного сжатия матрицы спекаемого материала.

Локальную объемную деформацию, в свою очередь, можно записать в виде:

$$\theta_x = \Delta V_x / V_x, \quad (2.14)$$

где ΔV_x – изменение объема матрицы спекаемого тела в локальной точке x , а V_x – локальный начальный объем.

Изменение объема матрицы моделируемого микрослоя и локальный начальный объем слоя:

$$\Delta V_x = \Delta V_f - \Delta V_r \text{ и } V_x = V_f + V_r, \quad (2.15)$$

где ΔV_f , V_f – изменение и локальный начальный объём матрицы (легкоплавкого компонента) и ΔV_r , V_r – изменение и локальный начальный объём тугоплавкого компонента деформируемого многокомпонентного дисперсного тела.

Выражая (2.14) через (2.15) объёмную деформацию матрицы модельного тела в локальной точке x получаем в виде:

$$\theta_x = (\Delta V_f - \Delta V_r) / (V_f + V_r) \quad (2.16)$$

С другой стороны, локальную объёмную деформацию матрицы спекаемого композита можно представить в виде зависимости от коэффициента объемного расширения [120]:

$$\theta = \beta_f \Delta T, \quad (2.17)$$

где β_f – коэффициент объемного температурного расширения легкоплавкого компонента (матрицы спекаемого деформируемого многокомпонентного дисперсного тела), а ΔT – изменение температуры в локальной точке x .

Приравняв (2.14) и (2.17) можно получить:

$\Delta V_f = \beta_f \Delta T V_f$ – изменение локальной объемной доли легкоплавкого компонента,

(2.18)

$\Delta V_r = \beta_r \Delta T V_r$ – изменение локальной объемной доли тугоплавкого компонента. (2.19)

Объёмные доли легкоплавкого и тугоплавкого компонентов спекаемого тела можно выразить через объёмные концентрации компонентов:

$$V_f = C_f V \text{ – объемная доля легкоплавкого компонента в микрослое,} \quad (2.20)$$

$$V_r = C_r V \text{ – объемная доля тугоплавкого компонента в микрослое,} \quad (2.21)$$

где V – объем моделируемого микрослоя, а C_f и C_r объёмные концентрации тугоплавкого и легкоплавкого компонентов соответственно.

Подставляя выражения (2.18) и (2.19) в (2.15) получим выражение для остаточного объемного напряжения в моделируемом микрослое в виде:

$$\sigma_x = K (\Delta V_f - \Delta V_r) / (V_f + V_r) \quad (2.22)$$

Учитывая (23)–(25), получаем:

$$\sigma_x = K (\beta_f \Delta T V_f - \beta_r \Delta T V_r) / (C_f V + C_r V),$$

и, далее, после небольших преобразований:

$$\begin{aligned} \sigma_x &= K \Delta T (\beta_f C_f V - \beta_r C_r V) / (C_f V + C_r V) = \\ &= K \Delta T (\beta_f C_f - \beta_r C_r) / (C_f + C_r). \end{aligned}$$

Таким образом, для оценки локального значения остаточного объемного напряжения в матрице спеченного композиционного материала в диапазоне температур $T_0 - T_p$ для моделируемого микрослоя, получаем выражение в интегральном виде:

$$\sigma_T = \int_{T_0}^{T_p} K_f(T) \left[\frac{\beta_f(T)C_f - \beta_r(T)C_r}{C_f + C_r} \right] dT, \quad (2.23)$$

где $K_f(T)$ – температурная зависимость упругого объемного модуля матрицы спекаемого композита (легкоплавкого компонента); $\beta_f(T)$, $\beta_r(T)$ – температурные зависимости коэффициентов термического объемного расширения матрицы и

тугоплавкого компонента; C_f , C_r – объемные концентрации матрицы и дисперсного тугоплавкого компонента.

Разработанная модель [54] процесса спекания позволяет исследовать определяющие факторы и режимы подготовки исходных компактов спекаемого низкотемпературного композита, определять исходные концентрации компонентов и пор, предсказывать минимальную пористость спекаемого деформируемого многокомпонентного дисперсного тела для получения оценок усадки, остаточных напряжений, механических и физических свойств получаемого композиционного материала.

2.2. Алгоритм решений связанных многопараметрических задач механохимических превращений и спекания. Схема компьютерного моделирования

Методы компьютерного моделирования позволяют исследовать определяющие факторы формирования структуры и физико-механических свойств получаемых материалов путем варьирования многообразием характеристических параметров отдельных моделей физико-химических процессов, сопровождающих производство композиционных материалов на всех этапах синтеза и (или) спекания дисперсных компонентов.

Развитие алгоритма решения связанных многопараметрических задач синтеза и спекания в рамках единой модели синтезируемого и (или) спекаемого тела и схемы компьютерного моделирования [30], должно обеспечить разделение процессов по различным механо-физическим механизмам и предложить алгоритм проведения вычислительных экспериментов, адекватно отражающих процессы в существенно различающихся режимах протекания физико-химических превращений.

В согласии с предложениями [121] развитие компьютерного моделирования физико-химических процессов, сопровождающих механохимический и

высокотемпературный самораспространяющийся синтез материалов осуществляется за счет расширения описанного в [30] программного комплекса: включения в программный комплекс новых модулей, отражающих процессы спекания полидисперсных компонентов, усадки, возможности формирования многоуровневой структуры взаимодействующих тугоплавких компонентов, возникновение остаточных напряжений в матрице получаемого композиционного материала и технологические режимы, исследуемые в ходе вычислительного эксперимента.

Моделирование деформируемого многокомпонентного дисперсного тела с учетом процессов механохимии и низкотемпературного спекания является новым развитием направления исследований, методов и средств прогнозирования свойств композитов для выявления определяющих технологических факторов и режимов синтеза и спекания.

Развитая схема моделирования представляется генеральной совокупностью нестационарных задач теплового баланса (I), модификации дисперсного материала во фронте развития процессов тепло- и массопереноса при синтезе и (или) спекании дисперсных компонентов (II), фильтрация жидкой фазы (III) и макрокинетики механохимических превращений и фазовых переходов (IV).

В рамках общего подхода эта совокупность задач позволяет проведение вычислительных экспериментов по выявлению определяющих факторов реализации существенно различных режимов протекания механохимических превращений.

Подход моделирования был развит для проведения исследований на многопроцессорных вычислительных системах. Алгоритмом предусмотрено подключение дополнительных модулей расчета и обмена данными с основной вычислительной программой.

Эффективность подхода компьютерного моделирования таких сопряженных физико-химических процессов определяется применением модельных краевых задач. В схеме компьютерного моделирования использованы решения модельных краевых задач:

1. Модельная задача об уплотнении пористой упругопластической среды с эффективными параметрами нагрузки на каждом шаге моделирования используется для оценки затрат энергии на совершение работ пластического деформирования и затекания пор; оценки мощности источников тепла механической природы.

2. Модельная задача об уплотнении пористой вязкой среды с эффективными параметрами нагрузки на каждом шаге моделирования для оценки степени изменения пористости, распределения затрат энергии на совершение работ вязкого затекания пор и мощности источников тепла за счет внутреннего трения.

3. Модельная задача для оценки коэффициента объемного теплообмена в процессе фильтрации жидкой фазы.

4. Модельная задача кинетики спекания. Процессы спекания рассмотрены с позиций [31].

Развитая схема моделирования позволяет построить алгоритм решения связанных задач уплотнения дисперсной среды, теплового баланса, фильтрации расплава легкоплавкого компонента и макрокинетики механохимических превращений на базе схемы решения нестационарной нелинейной двух температурной краевой задачи теплового баланса.

В развитом подходе для задач спекания LTCC учтены следующие режимы и процессы спекания реального материала [87]:

I) *Низкотемпературные превращения в процессе ламинирования.* Этот режим характеризуется превращениями, протекающими в процессе предварительного деформирования (прессования) материала (при этом возможны удаление межслойных пор и вызванная этим процессом усадка), а также инициированными размягчением и возгонкой (расплавом и испарением) связующего в локальных микрообъемах спекаемого слоя. Этап низкотемпературных превращений представляется и моделируется прогревом смеси вплоть до достижения точки плавления легкоплавкого компонента.

II) С момента достижения точки плавления легкоплавкого компонента, выступающего в качестве матрицы композита, в схеме моделирования учитывается наличие конвективных тепло - и массопереносов.

III) Режим термоактивированных превращений в дисперсном слое характеризуется некоторой задержкой запуска превращений для выполнения необходимых условий прогрева дисперсного материала и деградации поверхностных окисных и адсорбированных слоев.

IV) Режим превращений в процессе высокотемпературного отжига и кристаллизации. В некоторых системах при наличии специальных добавок в локальных микрослоях могут инициироваться процессы локальной кристаллизации, завершающиеся за время охлаждения материала.

На рисунке 9 технологические режимы (I – IV) выделены латинскими буквами на температурном профиле локальных процессов, сопровождающих все стадии подготовки исходного компакта и спекания композиционного материала:

A – низкотемпературные превращения (плато означает стадию деструкции и удаления связующего);

B – плавление легкоплавкого компонента смеси и его фильтрация - основной механизм спекания;

C – термоактивированные превращения в дисперсном слое;

D – высокотемпературный отжиг и кристаллизация.

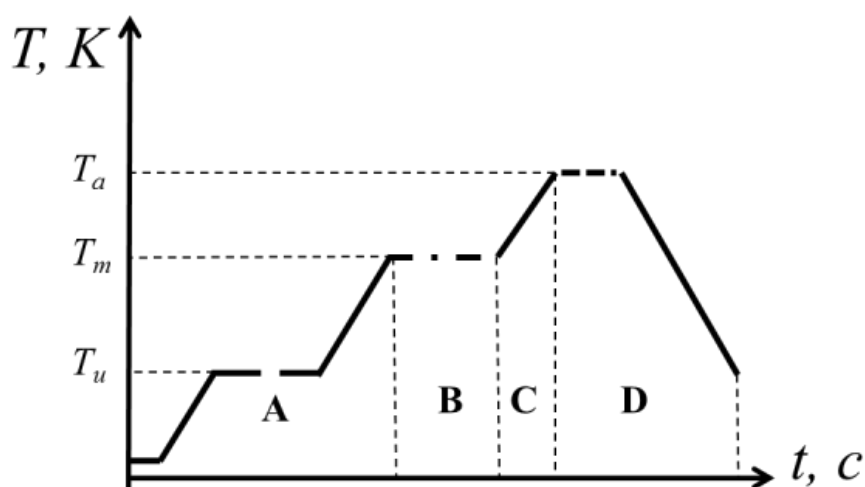


Рисунок 9 – Локальный профиль температур прохождения синтеза во времени [87].

Схема моделирования учитывает возможное чередование различных режимов модификации слоя композиционных материалов по толщине, т.е. по локальным объемам реагирующего слоя с различными концентрационными, термодинамическими и другим параметрами состояния, а также по времени протекания физико-химических процессов.

А. Начальный режим низкотемпературных превращений характеризуется следующими процессами:

- 1) предварительное упруго-пластическое деформирование (уплотнение) слоистой среды;
- 2) инициирование и протекание локальных процессов вязко-пластического течения;
- 3) возгонка (расплав и испарение) связующего при температуре T_u ;
- 4) вязкопластическое уплотнение пористого компакта вплоть до достижения температур плавления T_m легкоплавких компонентов смеси.

Эти этапы характеризуются разными кинетиками.

На первом этапе моделируются процессы формования исходного набора слоев и механической модификации сформованного дисперсного тела до момента проявления заметных вязких эффектов из-за размягчения связующего, фиксируется структура и распределение компонентов в исходной модельной ячейке периодичности.

Вязко-пластическое уплотнение обеспечивается процессами внутреннего трения (переупаковки) твердых частиц размягченных микрослоёв компакта (спекаемого слоя) и продолжается вплоть до реализации этапа удаления связующего и дальнейшего прогрева до температур плавления легкоплавких компонентов.

Кинетика процесса возгонки (расплава и испарения) связующего определяется интенсивностью фазовых превращений, подвода тепла и фильтрации газовой фазы. Удаление связующего завершает формирование

исходного компакта (не спеченного) дисперсного тела со сквозной пористостью. На этой стадии компьютерного моделирования фиксируется структура и распределение компонентов модифицированной модельной ячейки периодичности.

Прогрев пористого гетерогенного дисперсного компакта до температуры плавления легкоплавких компонентов может сопровождаться созданием полей внутренних напряжений (из-за разности коэффициентов расширения компонентов), развитием микротрещин и термоактивированными фазовыми переходами компонентов. Твердокристаллические продукты термодеструкции связующего могут служить дополнительным источником возникновения остаточных термических напряжений и являться добавкой к концентрации тугоплавкого компонента в исходном компакте.

В. Плавление легкоплавких компонентов в волне прогрева приводит к конвективному тепло- и массопереносу в зоне расплава, реализующих процессы вынужденной фильтрации жидкой фазы под действием термокапиллярных сил с учетом несущей способности твердофазного каркаса, определяемой, в первую очередь, адгезионной прочностью ансамбля тугоплавких керамических частиц и силами внутреннего трения. По результатам этой стадии спекания фиксируется новая структура и распределение компонентов монолитной модельной ячейки периодичности.

С. Прогрев дисперсной многокомпонентной смеси, содержащей расплав легкоплавких компонентов, увеличивает интенсивность всех термоактивационных химических превращений, фазовых переходов и т.п. Адекватный учет подобных существенно нелинейных процессов требует настройки и оптимизации пространственно-временной схемы дискретизации и итерационного уточнения всех характеристик модельной структуры.

Макрокинетика спекания низкотемпературных композитов (стеклокерамики) исследована в [122] для оценки скоростей процессов в диапазоне температур от значения T_u - после момента удаления связующего – до значения T_a – до момента высокотемпературного отжига.

D. Характеристики высокотемпературного отжига и интенсивность отвода тепла на заключительном этапе процесса спекания должны обеспечить возможность необходимых превращений в процессе стеклования и кристаллизации и запретить не желаемые трансформации и фазовые переходы. Все процессы локальной кристаллизации и фазовых переходов в стеклующихся системах в локальных микрослоях инициируются при выполнении некоторых критериальных условий и имеют конечные значения инкубационных времен. Вычислительный эксперимент должен обеспечить выбор технологических условий достижения желаемых эффективных характеристик моделируемого спеченного слоя низкотемпературного композита.

Связанность задач концентрационно-фазовой модификации спекаемой системы II, теплового баланса I, макрокинетики превращений III и фильтрации IV обеспечивается в процессе итерационного уточнения параметров модели.

Все коэффициенты двухтемпературных уравнений теплового баланса зависят от термодинамического и концентрационно-фазового состояния микрослоев. На каждом шаге моделирования эти коэффициенты уточняются итерационно вместе со всеми параметрами состояния слоя композиционного материала. В каждом микрослое уравнения теплового баланса связывают изменение теплосодержания при взаимодействии источников и стоков тепла, процессы объемного теплообмена между твердофазным каркасом и расплавленным компонентом, перенос тепла за счет теплопроводности.

Прогрев микрослоев моделируемого слоя после каждого шага по времени вызывает изменение всех характеристик материала компонентов смеси и тепловую активацию технологических процессов.

Процессы фильтрации рассматриваются для каждого микрослоя модельного слоя. Кинетика фильтрации определяется из закона Дарси. Применимость закона Дарси определяется малостью числа Рейнольдса. В алгоритме компьютерного моделирования задано требование достаточной малости шага по времени для удовлетворения возможности учета конвективного массопереноса пересчетом

концентраций компонентов и пористости только в двух смежных модельных микрослоях.

Задача макрокинетики превращений в каждом микрослое спекаемого тела включает проверку условия возможности инициирования превращений, определение скорости превращений и вычисление степени превращений смеси на рассматриваемом шаге по времени. Скорость превращений, в свою очередь, определяет мощность источников или стоков тепла.

Для модельного исходного компакта спекаемого композита в алгоритме учтены и решаются следующие задачи:

1. Подготовка исходного компакта: задание свойств и характеристик твердоплавкого, легкоплавкого компонентов и связующего.
2. Учет термодеструкции связующего.
3. Расчет остаточных термонапряжений в объеме легкоплавкого компонента.
4. Оценка локальных значений минимальной пористости.

Модель низкотемпературного спекания дополнена возможностью формирования субструктуры контактирующих частиц различными фракциями тугоплавких компонентов.

В процессе моделирования, получив значения усадки, истинной плотности, концентрации компонентов и пористости спеченного компакта можно оценить эффективные характеристики полученного материала.

Таким образом, модель деформируемого многокомпонентного дисперсного тела рассматривает следующие особенности поведения дискретной слоистой структуры:

1) Моделируемое деформируемое многокомпонентное дисперсное тело рассматривается как микронеоднородное, так как структурно-неоднородный модельный компакт имеет макроскопическую структуру и сформирован из отдельных слоев [34].

2) Процесс предварительного термомеханического воздействия приводит к термодеструкции связующего, тем самым вызывая рост концентрации пор и

уменьшение масштаба структурной неоднородности тела, уплотнению материала [123].

3) Спекание дисперсных компонентов происходит при достижении температур, меньших точки плавления легкоплавкого компонента [31]. Этот прогрев задается от внешних микрослоев вглубь моделируемого тела.

4) На всех этапах спекания пересчитываются значения объемных концентраций всех компонентов дисперсного тела и параметров его состояния.

5) Краевая задача теплопереноса с заданием источников и стоков определяют закон сохранения энергии [34]. Условие однородного температурного поля выполняется для каждого из микрослоев модельной ячейки периодичности спекаемого тела.

6) Моделирование процессов тепло- и массопереноса для каждого микрослоя среды проводится с позиций механики зернистого слоя [101]. Каждый модельный микрослой отражает локальные свойства, реализуемые на уровне ансамблей частиц.

7) Каждый микрослой модельной ячейки периодичности представляется в виде многокомпонентной дисперсии частиц. Материал частиц каждого компонента считается изотропным и однородным, все физические свойства такого материала задаются материальными функциями от температуры.

8) Исходный представительный объем модельного слоя своими размерами и микроструктурой отражает характерную структуру моделируемого деформируемого многокомпонентного дисперсного тела.

На рисунке 10 представлена макро блок-схема алгоритма вычислительного эксперимента. Овалами выделены блоки, добавленные автором диссертационной работы.





Рисунок 10 – Макро блок-схема алгоритма.

Представленная схема характеризуется следующими особенностями: все параметры состояния моделируемого тела в каждый момент времени и в каждом микрообъёме модельной структуры уточняются итерационно с применением метода Рунге-Кутты; предусмотрена настройка шага по времени в зависимости от степени механохимических превращения компонентов и от интенсивности диффузионных процессов [30].

2.3. Исследование процессов спекания в деформируемых многокомпонентных дисперсных телах LTCC

2.3.1. Исследование формирования структуры исходного компакта с учетом термодеструкции связующего

Созданная модель спекания применялась для численного моделирования процессов синтеза низкотемпературных керамических композитов. Процесс производства реальной совместно спекаемой низкотемпературной керамики характеризуется низкой температурой плавления одного из компонентов смеси, образующим матрицу. В роли легкоплавкого компонента в составе низкотемпературной керамики использовалось боросиликатное стекло. Матрица спекаемого композита образуется легкоплавким компонентом при температуре, меньшей температуры плавления тугоплавких компонентов. Исследуемая технология позволяет сохранить морфологические и физические свойства электронных компонентов.

Эффективные характеристики спеченной керамики определяются макроскопической структурой исходного (*green*) компакта, распределением в нем компонентов и пор, неоднородностью концентраций, фазового и фракционного состава исходных компонентов. В промышленных технологиях исходный компакт формируется шликерным литьем с последующей просушкой и термодеструкцией связующего с образованием газофазных продуктов распада и кристаллического остатка [114]. Это приводит к образованию добавочной

пористости и увеличению концентрации твердых компонентов в исходном компакте. В представленном на рисунке 11 температурном профиле спекания DuPont керамики [124] зона удаления связующего выделена прямоугольником. Учет вклада термодеструкции связующего в структуру и фазовый состав исходного компакта актуален для развития современных технологий синтеза низкотемпературной керамики.

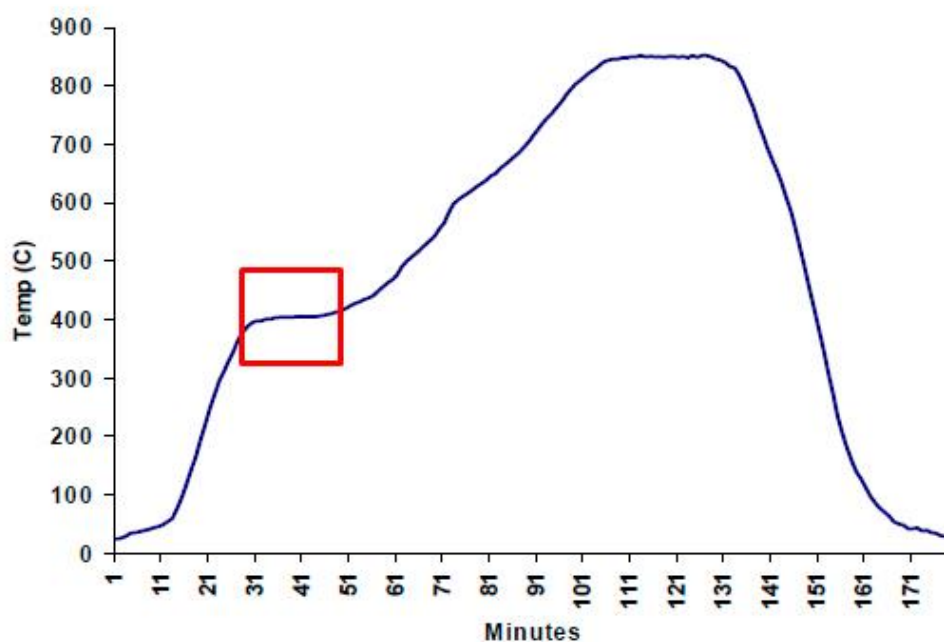


Рисунок 11 – Температурный профиль спекания DuPont керамики [124].

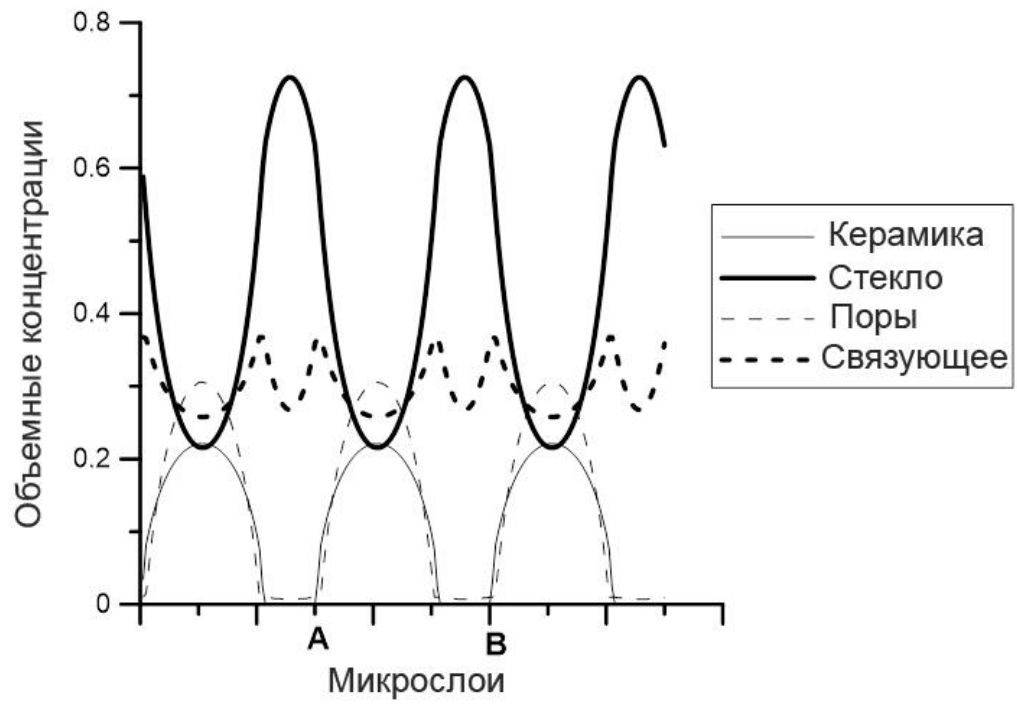
Моделируется исходный компакт двухкомпонентной смеси частиц тугоплавкого компонента - $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ и легкоплавкого компонента - боросиликатного стекла, консолидированных связующим - полиорганосилоксаном. Гетерогенное тело представляется в виде периодической структуры представительных объемов - ячеек периодичности, характеризующих концентрационную и фракционную неоднородность исходных компонентов и пористости. Считается, что кинетика процесса деструкции связующего исходной смеси определяется интенсивностью подвода тепла. Для слоя исходных дисперсных компонентов, консолидированных связующим, численно решается задача теплопереноса со стоками тепла, характеризующими затраты на термодеструкцию связующего. Задаются значения пороговой температуры и удельной работы термодеструкции.

Деструкция полиорганосилоксана проходит с образованием газофазных продуктов распада и твердофазного остатка – кристаллической окиси кремния. Будем считать, что дисперсный остаток, получаемый в результате термодеструкции связующего, представляет третий компонент исходной порошковой смеси. Считается, что новообразованный кристаллический компонент смеси вместе с $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ в процессе спекания образуют ансамбль тугоплавких частиц в легкоплавкой матрице.

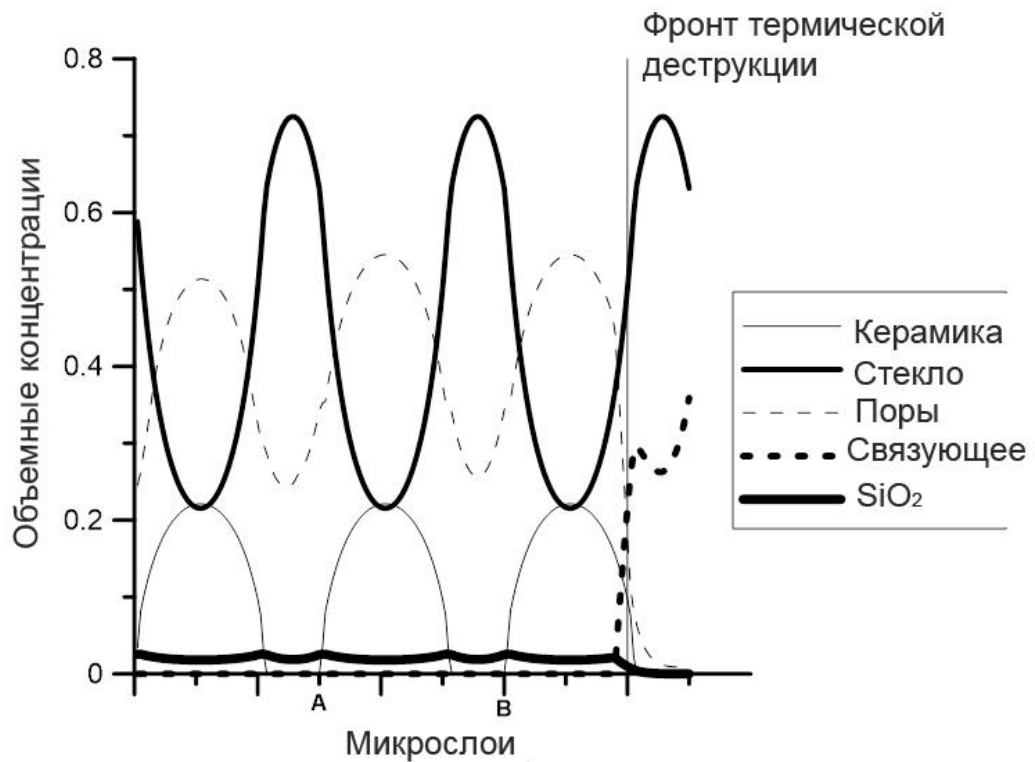
Полученные результаты опубликованы в работе [48].

Результаты исследований приведены для исходной смеси, характеризующейся: массовыми долями стекла 55%, $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ 30% и полиорганосилоксана 15%; относительным объемом пор 10%; а также параметром неоднородности объемных концентраций исходных компонентов смеси со среднеквадратичным отклонением 15%. Характеристики компонентов системы: Al_2O_3 – боросиликатное стекло – полиорганосилоксан (справочные данные констант) представлены в Приложении 1.

На рисунке 12 представлены распределения объемных концентраций исходных компонентов и пор по толщине модельного слоя деформированного тела до и после прохождения фронта термодеструкции связующего. Одному выбранному представительному объему отвечает интервал микрослоев А – В.



a)



b)

Рисунок 12 – Концентрации исходных компонентов и пористости в модельном слое: а) – исходные, б) – после термодеструкции связующего.

Процесс термодеструкции связующего завершает формирование структуры исходного деформируемого многокомпонентного дисперсного тела, а полученные значения концентраций компонентов и пористости используются в дальнейших вычислительных экспериментах, как исходные.

2.3.2. Оценка остаточных напряжений в матрице LTCC

Остаточные напряжения в матрице LTCC после спекания вызваны разностью коэффициентов термического расширения дисперсных компонентов и матрицы. С учетом появления в результате термодеструкции полиорганосилоксана (связующего) тугоплавкого кристаллического SiO_2 , последний необходимо учитывать при оценке остаточных термических напряжений в матрице спеченной керамики наряду с дисперсным $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$.

Согласно полученному выражению (2.23) оценка значения остаточных термических напряжений в матрице спеченной керамики, учитывая дополнительный тугоплавкий компонент можно представить в виде:

$$\sigma_T = \int_{T_0}^{T_p} K_{\text{glass}}(T) \left[\frac{\beta_{\text{glass}}(T)C_{\text{glass}} - \beta_{\text{ceramics}}(T)C_{\text{ceramics}}}{C_{\text{glass}} + C_{\text{ceramics}}} + \frac{\beta_{\text{glass}}(T)C_{\text{glass}} - \beta_{\text{SiO}_2}(T)C_{\text{SiO}_2}}{C_{\text{glass}} + C_{\text{SiO}_2}} \right] dT, \quad (2.24)$$

Характер остаточных напряжений (растягивающих или сжимающих) определяется знаками числителей подынтегрального выражения (2.24) в диапазоне температур $T_p - T_0$.

Полученные результаты опубликованы в работе [44].

Результаты исследований по оценке термических остаточных напряжений в матрице низкотемпературной керамики сведены в таблице 1. Для получения численных оценок применены характеристики и свойства материалов, использующихся для производства низкотемпературных керамик, приведенные в источниках [87, 125- 127].

Таблица 1. Осредненные остаточные напряжения в матрице спеченной керамики при различном содержании исходных компонентов.

Состав №	$M_{ceramics}$, mass %	M_{glass} , mass %	M_{glue} , mass %	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 таблицы 1, для различных составов исходных компонентов возможно появление как растягивающих, так и сжимающих значений остаточных напряжений в матрице спеченной керамики. Как следует из полученного соотношения (2.24), знак остаточных напряжений определяется знаками числителей в подынтегральном выражении в диапазоне температур (2.12). Значения $\beta_{glass}(T)$ можно изменять, варьируя химический состав стекла [128].

Для исследования факторов, определяющих термические напряжения в матрице спекаемого композита, рассмотрим два состава исходной смеси, различающихся массовым содержанием компонентов.

На рисунке 13 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 %.

Области, ограниченные пунктирными линиями, представляют собой межслойные интерфейсы моделируемых слоев. Они характеризуются высоким содержанием тугоплавкого компонента $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ и низким содержанием боросиликатного стекла – матрицы спеченного композита. Промежутки А – В являются внешними границами модельной ячейки периодичности, формирующейся на каждом шаге аддитивной технологии подготовки исходного компакта. Рассматриваемая модельная ячейка периодичности консолидирует нанесенный слой и межслойный интерфейс.

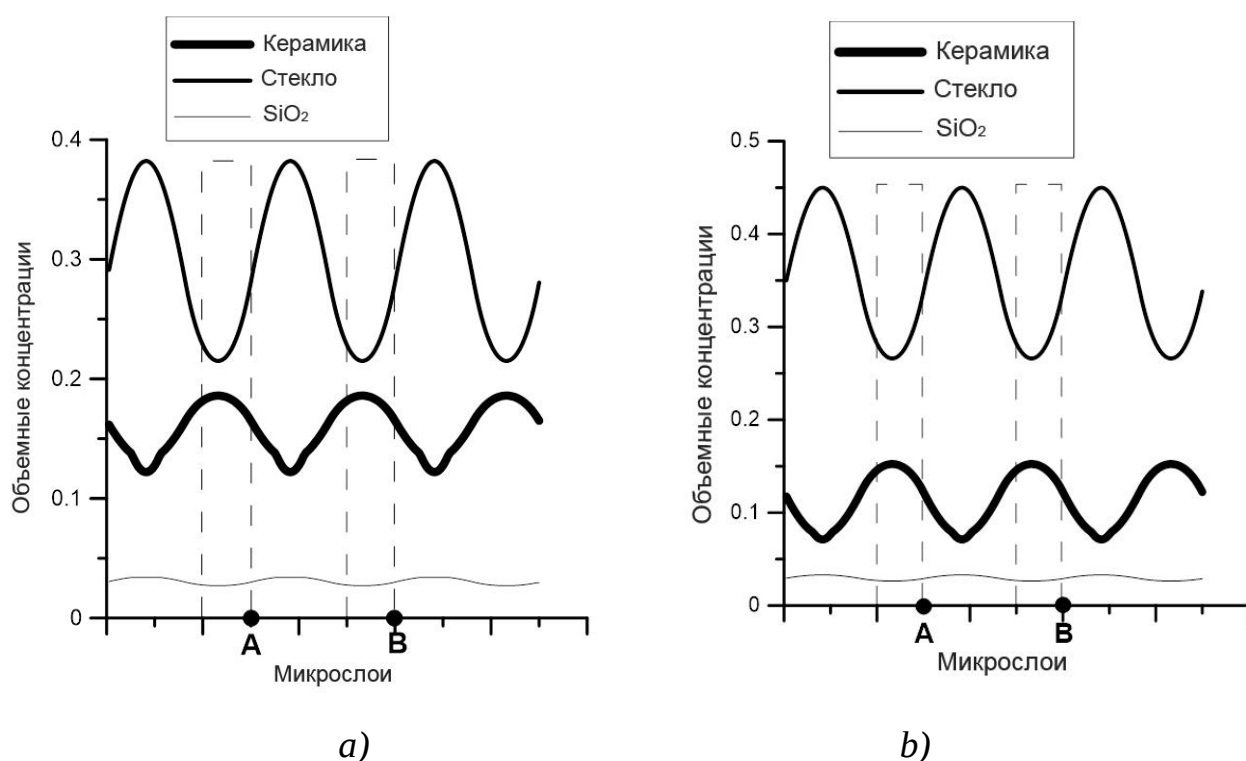


Рисунок 13 – Распределение объемных концентраций компонентов спеченной керамики по толщине моделируемого слоя. Массовое содержание компонентов в исходном компакте: а) $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ – 40масс.%, боросиликатное стекло – 40 масс.%, полиорганосилоксан (связующее) – 20 масс.%; б) $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ – 30 масс.%, боросиликатное стекло – 50 масс.%, полиорганосилоксан (связующее) – 20 масс.%

На следующем этапе исследований, с использованием соотношения (2.24), получим прогноз остаточных термических напряжений в матрице спеченной керамики.

На рисунке 14 показаны результаты по оценке остаточных термических напряжений в матрице спеченной керамики для исходных модельных составов *a)* и *b)*. Результаты компьютерного моделирования приведены для массового содержания 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.%

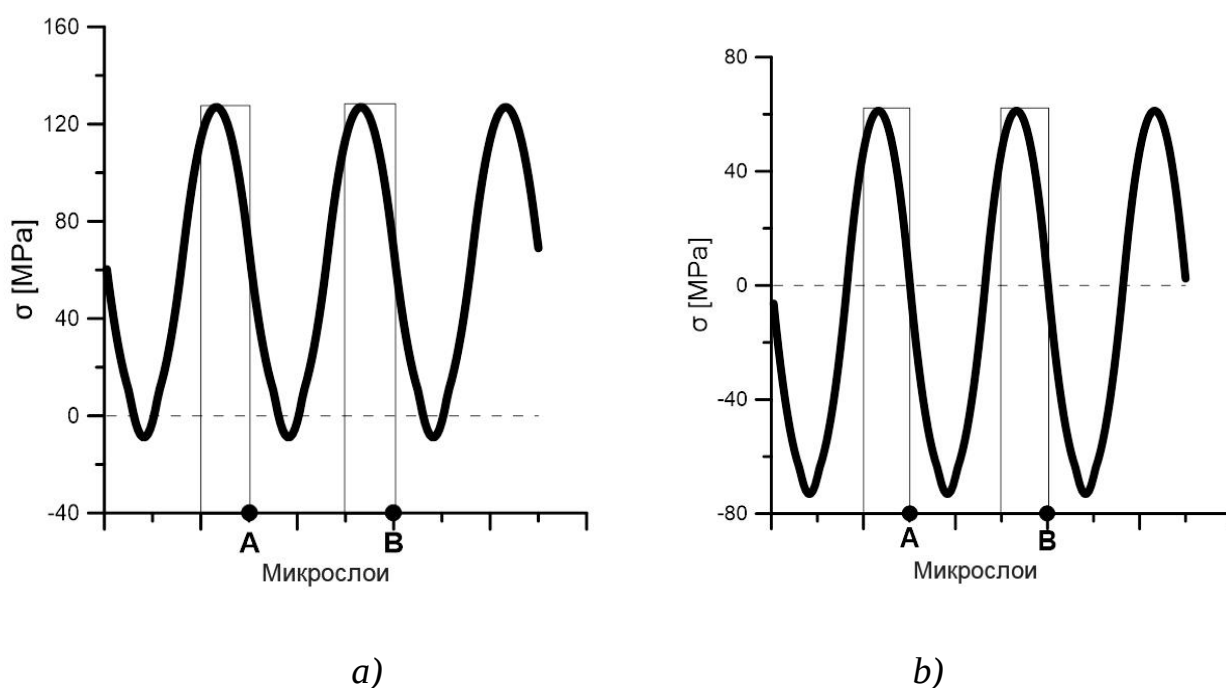


Рисунок 14 – Распределение остаточных напряжений.

В межслойных интерфейсах (областях, ограниченных тонкими линиями) наблюдаются локальные растягивающие напряжения. Наличие значительных растягивающих напряжений, превышающих предел прочности, способно вызвать появление дефектов и трещин в матрице. Как следует из приведенных на рисунке 14 результатов, 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 2 раза меньшими, чем для состава *a)*. Кроме того, в керамике, спеченной из состава *b)* прогнозируются

значительные локальные сжимающих напряжения, препятствующих развитию дефектов.

Анализ результатов показывает возможное появление как растягивающих, так и сжимающих значений остаточных напряжений в матрице спеченной керамики. Это может привести к разрушающим или упрочняющим эффектам получаемых изделий. Изменение значений и знака остаточных напряжений в спеченном материале возможно оптимизацией концентрационного состава исходного компакта компонентов.

Эффективные механические характеристики спеченного деформируемого тела LTCC определяются распределениями концентраций компонентов, прогноз которых возможен после оценки структуры исходного компакта, сформированного после удаления связующего.

На рисунке 15 представлены результаты компьютерного моделирования по оценке эффективных значений изгибной прочности модельных образцов для составов исходной смеси *a)* и *b)*, полученные по смесевой модели [94] для вычисленных распределений концентраций компонентов. Изгибная прочность позволяет оценить термостойкость гетерогенной системы к термоудару: предельный перепад температур, при котором появляется трещина: $R = \Delta T_{max} = \sigma_r (1 - \nu) / (E \alpha)$, где σ_r – прочность на излом.

Соотношения исходных составов смесей:

a) $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ – 40 масс.%, боросиликатное стекло – 40 масс.%, полиорганосилоксан – 20 масс.%,

b) $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ – 30 масс.%, боросиликатное стекло – 50 масс.%, полиорганосилоксан – 20 масс.%,

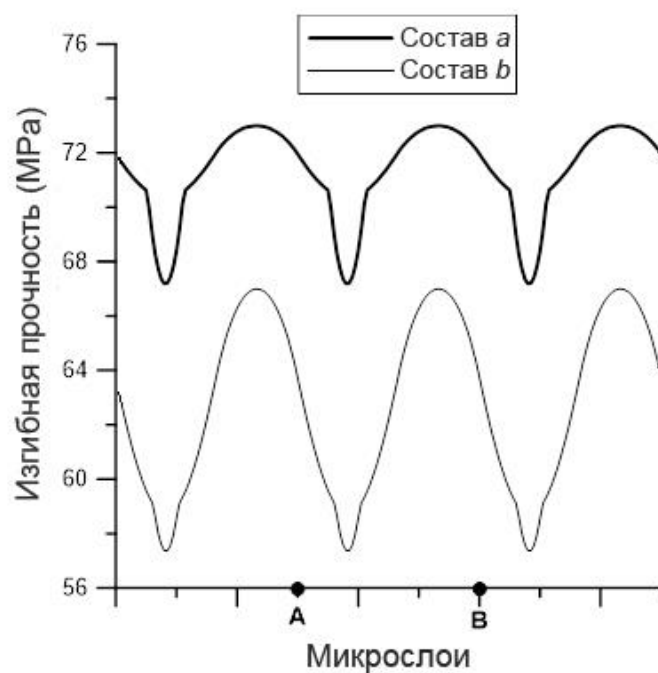


Рисунок 15 – Изгибная прочность модельных образцов для составов исходной смеси *a)* и *b)*.

Из полученных результатов видно, что для состава *b)* максимальные эффективные значения изгибной прочности меньше по величине, чем для состава *a)*, что обусловлено меньшим процентным содержанием керамики в исходной смеси. Оценка и управление характеристиками LTCC возможны путем оптимизации состава смеси исходного компакта.

Развитый теоретический подход для обоснования технических решений спекания позволяет провести оценку эффективных прочностных механических характеристик в спеченных образцах и добиваться выполнения критериев прочности матрицы LTCC путем оптимизации концентрационных составов компонентов исходной смеси.

2.3.3. Исследование возможности формирования субструктуры контактирующих частиц тугоплавких компонентов. Процессы усадки при спекании LTCC

2.3.3.1. Структура и эффективные свойства LTCC

Исследуется возможность создания плотной упаковки на разных иерархических уровнях частицами тугоплавких компонентов в процессе спекания и влияние этого процесса на эффективные свойства получаемого композита.

Результаты проведенных вычислительных экспериментов опубликованы в работах [43, 46, 47, 50].

Процессы спекания композиционного тела инициируется нагревом исходного компакта до некоторой температуры спекания T_s . Исходный профиль температур по толщине исходного компакта приведен на рисунке 16.

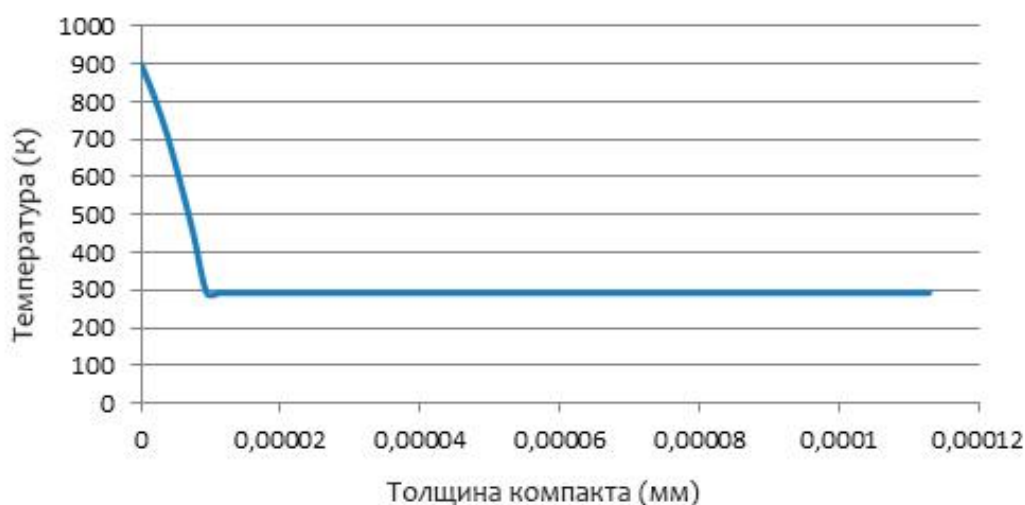


Рисунок 16 – Профиль температур по толщине исходного компакта при спекании [50].

Состав модельной полидисперсной смеси тугоплавких компонентов модельного компакта представлен значениями, приведенными в таблице 2.

Таблица 2. Дискретное распределение по размерам частиц исходных тугоплавких компонентов модельной смеси

Размер, мкм	Объемная доля	Примечание
$d_{max} = 15$	$D_{max} = 0,2$	крупнодисперсные, могут формировать субструктуру спеченной керамики, уменьшать стеснённые условий, дилатансию
$d_{midi} = 6,0$	$D_{midi} = 0,40$	микрогетерогенные, могут формировать субструктуру спеченной керамики
$d_{mini} = 2,0$	$D_{mini} = 0,33$	микрогетерогенные, могут формировать субструктуру спеченной керамики
$d_{nano} = 0,01$	$D_{nano} = 0,07$	ультрамикрогетерогенные, могут упрочнять легкоплавкий компонент, являются центрами кристаллизации оксидной массы, растворяются в оксидах и, в относительно небольших долях, фактически присоединяются к дисперсионной среде - легкоплавким компонентам

Фракции частиц, характеризующиеся размерами d_{max} , d_{midi} и d_{mini} , относятся к «крупным» частицам по возможности формировать твердую субструктуру тугоплавких компонентов спекаемого тела на различных структурных уровнях.

Считается что, фракция d_{nano} формирует и модифицирует характеристики дисперсионной среды, фактически присоединяясь к ней.

Для крупных фракций частиц $d_{max} > d_{midi} > d_{mini}$, представленных в таблице 2, условие (2.2) не выполняется. Таким образом, исходной смеси, модельный состав которой представлен в таблице 2, можно поставить в соответствие бидисперсную модельную смесь с одной крупной фракцией, эффективный размер которой определяет соотношение (2.11). Эффективные гранулометрические характеристики такой смеси приведены в таблице 3.

Таблица 3. Эффективное распределение исходных тугоплавких компонентов по размерам

Размер, мкм	Объемная доля	Примечание
$d_{ef} = 6,516$	$D_{ef} = 0,93$	крупнодисперсные, могут формировать субструктуру спеченной керамики, уменьшать стеснённые условия, дилатансию
$d_{nano} = 0,01$	$D_{nano} = 0,07$	ультрамикрогетерогенные, могут упрочнять легкоплавкий компонент, являются центрами кристаллизации оксидной массы, растворяются в оксидах

В этом случае можно исследовать только возможность формирования субструктуру тугоплавкого компонента на макроскопическом уровне.

На рисунке 17 линиями объемных концентраций компонентов C_i (i = тугоплавкий компонент, легкоплавкая связка и пористость, соответственно) представлены исходные концентрации компонентов модельной смеси для среднеквадратичного отклонения по длине представительной ячейки $\sigma(C_i) = 0,049$.

Также, на рисунке 17 приведен полученный прогноз минимальной пористости по длине расчетной ячейки. Результаты показывают, что для каждого сечения расчетной области X значение минимальной пористости P_{min} представляет собой минимальный порог для величины локального объема пор при спекании.

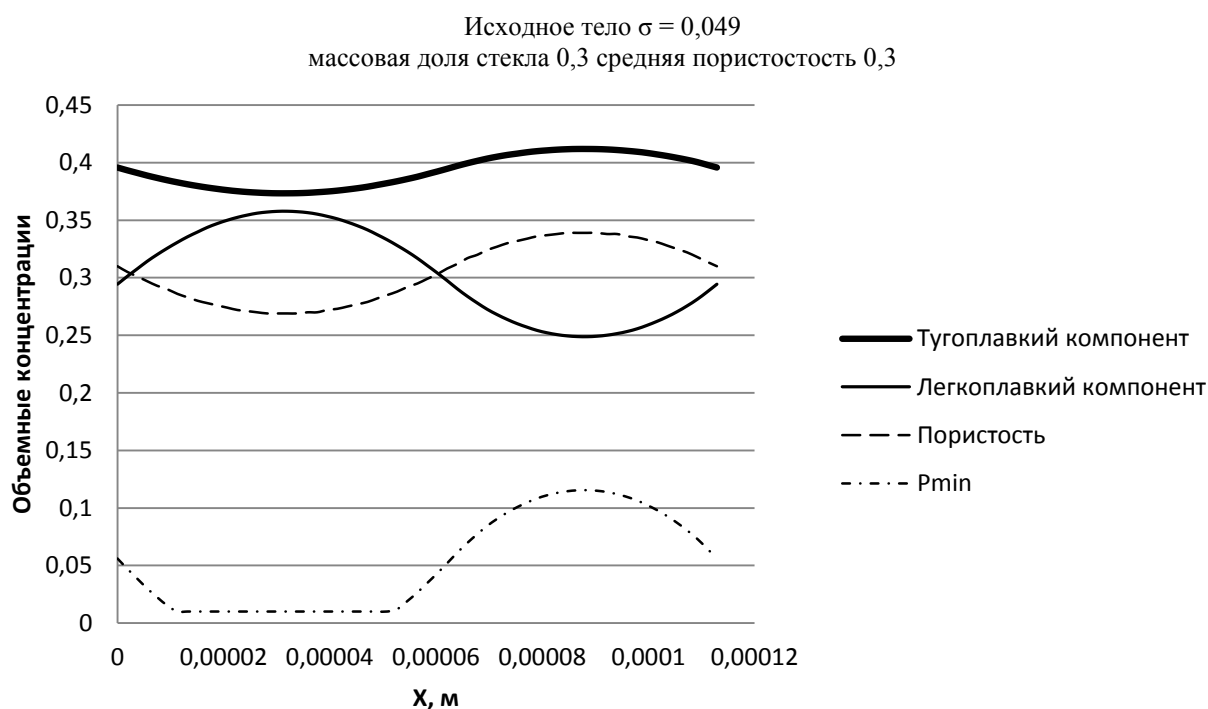


Рисунок 17 – Исходные концентрации компонентов модельной смеси, характеризующиеся средним относительным объемом пор 30%.

Для приведенного модельного распределения тугоплавких компонентов смеси по размерам вычислительный эксперимент дает прогноз остаточной пористости спеченного тела, достигающей в отдельных микрообъемах 11%.

При спекании происходит уменьшение порового объема пор до минимально возможного. Ограничение минимальной пористости связано с возможностью формирования тугоплавкой субструктуры керамики на мезо или макро уровнях.

На рисунке 18 показаны распределения концентраций модельных компонентов в спеченном компакте, рассчитанные с учетом усадки тела в процессе спекания.

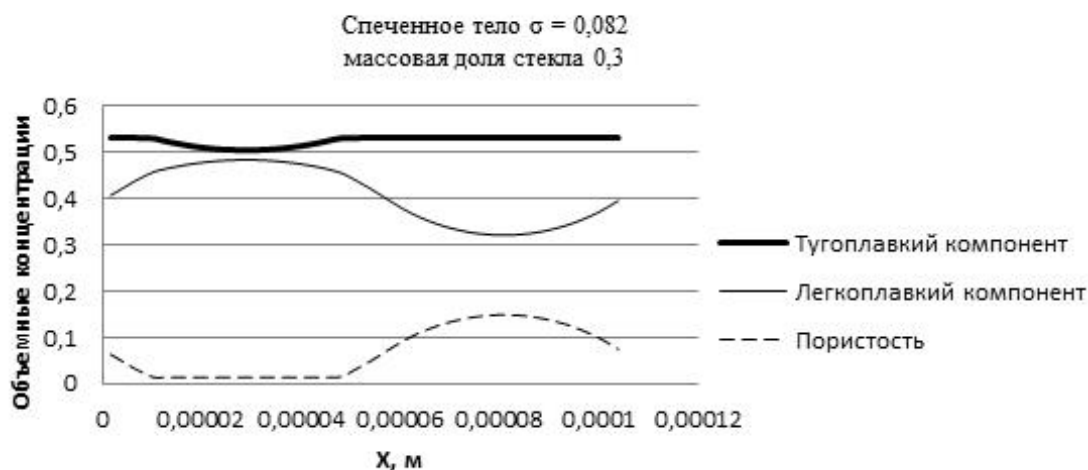


Рисунок 18 – Распределения концентраций компонентов спеченного компакта по длине представительного объема.

Полученные результаты показывают однородную по длине представительного объема концентрацию компонентов, которая характеризуется высокой остаточной пористостью (рисунок 17). Это говорит о формировании субструктуры тугоплавких частиц компонентов исходного тела. Причем, за счет усадки и остаточной пористости, среднеквадратичное отклонение в спеченном теле стало равным $\sigma = 0,082$. т.е. стало больше, чем в исходном.

В таблице 4 приведены возможные распределения исходных тугоплавких компонентов по размерам, удовлетворяющие условиям полидисперсности (2.2).

Таблица 4. Дискретное распределение по размерам частиц исходных тугоплавких компонентов модельной смеси, удовлетворяющих условиям (2.2)

Размер, мкм	Объемная доля	Примечание
$d_{max} = 16,0$	$D_{max} = 0,2$	крупнодисперсные, могут формировать субструктуру спеченной керамики, уменьшать стеснённые условия, дилатансию
$d_{midi} = 4,0$	$D_{midi} = 0,4$	микрогетерогенные, могут формировать субструктуру спеченной керамики
$d_{mini} = 1,0$	$D_{mini} = 0,33$	микрогетерогенные, могут формировать субструктуру спеченной керамики
$d_{nano} = 0,01$	$D_{nano} = 0,07$	ультрамикрогетерогенные, могут упрочнять легкоплавкий компонент, являются центрами кристаллизации оксидной массы, растворяются в оксидах

Далее, для вычислительного эксперимента принимались исходное среднеквадратичное отклонение объемных концентраций 0,049 и средний объем пор 0,3. Результаты вычислительного эксперимента по моделированию состояния представительного объема многокомпонентного дисперсного тела до и после спекания представлены на рисунках 19 и 20.

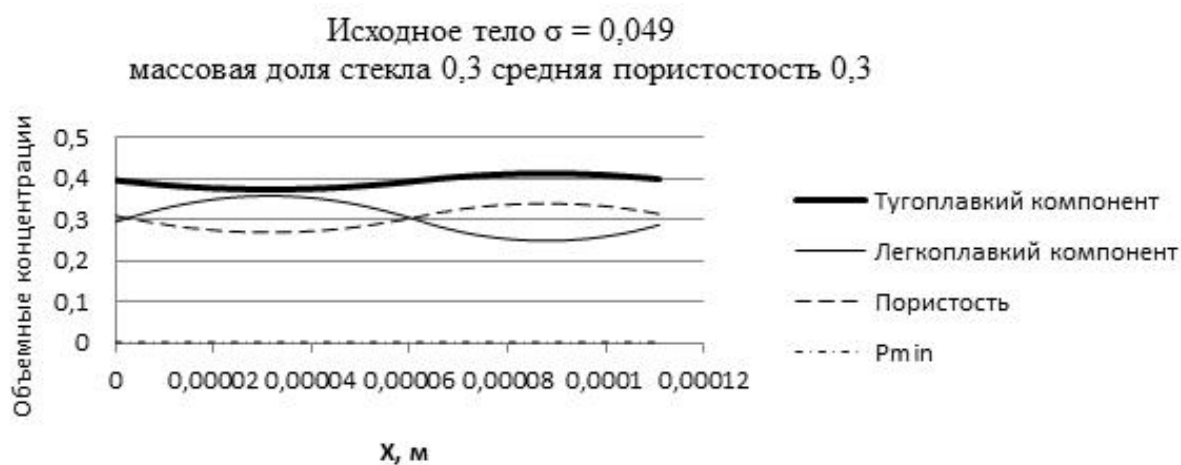


Рисунок 19 – Исходные концентрации компонентов модельной смеси.

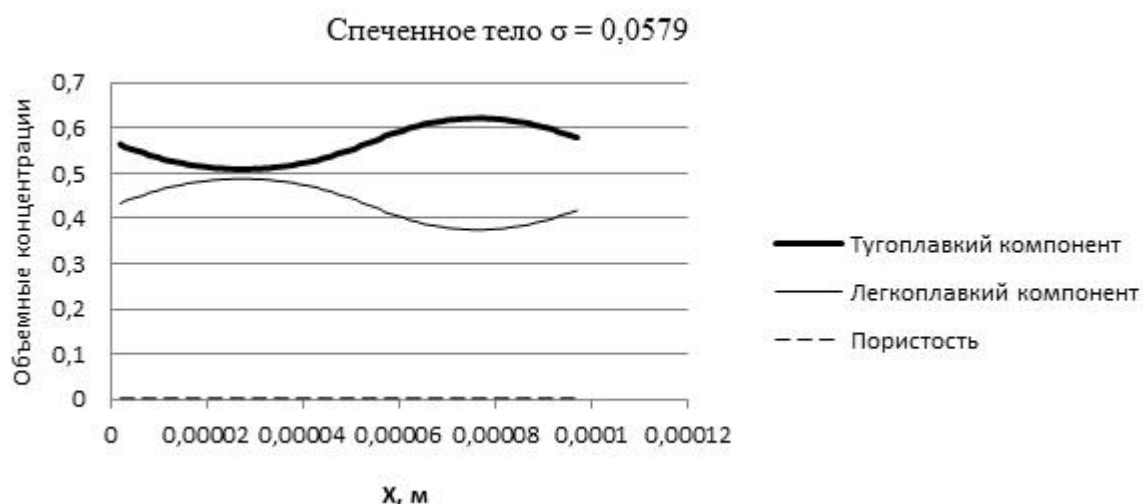


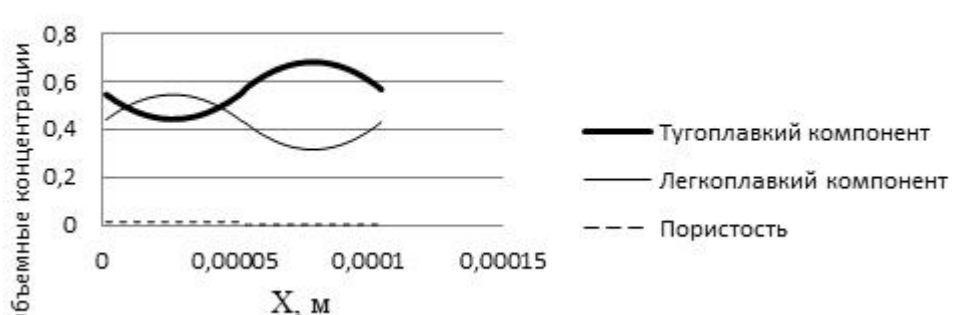
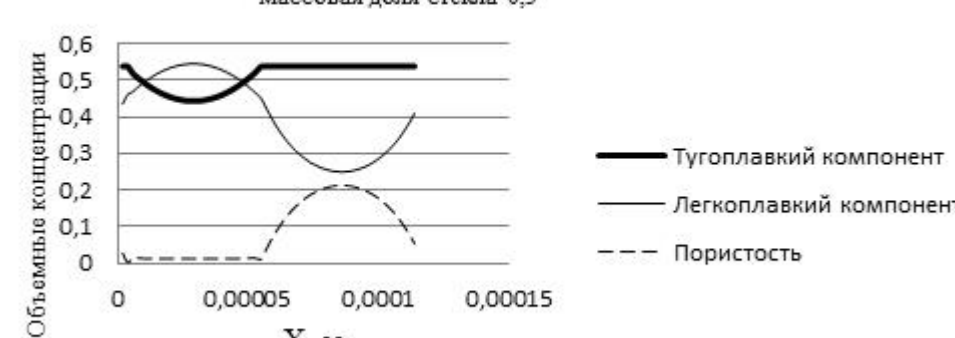
Рисунок 20 – Истинные распределения концентраций компонентов спеченного компакта модельной смеси с учетом усадки.

Для модельных спекаемых тел, характеризующихся одним значением σ и величиной массовой доли стекла в смеси $\Delta = 0.3$, но различным фракционным распределением частиц исходных тугоплавких компонентов смеси, определяющих способность и неспособность обеспечивать плотную упаковку частиц тугоплавких компонентов, на рисунках 21 и 22 таблицы 6 приведены распределения концентраций компонентов спеченного компакта с учетом усадки.

Для дисперсных систем, неспособных обеспечивать плотную упаковку частиц тугоплавких компонентов, наблюдается невозможность достижения концентрации частиц тугоплавких компонентов значений, больших насыпной плотности, для материала в зоне представительного объема, отвечающей основному слою спекаемой керамики, и характеризующейся значительной остаточной пористостью.

Для исходной смеси частиц керамики - Al_2O_3 и боросиликатного стекла в таблице 5 приведен прогноз некоторых эффективных характеристик спеченной керамики.

Таблица 5. Сравнение характеристик спеченного тела

Концентрации компонентов спеченного компакта, характеризующего, в исходном состоянии, значением дисперсии $\sigma = 0,1$				Дискретные распределения исходных тугоплавких компонентов по размерам
Спеченное тело $\sigma = 0,12$ массовая доля стекла 0,3  Рисунок 21.				способные обеспечивать плотную упаковку частиц тугоплавких компонентов Таблица 2
Плотность, кг/м ³	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м К)	Коэффициент температурного расширения, мкм/м 1/град	Изгибная прочность, Мпа	
3198	4,5	5,9	200	
Спеченное тело $\sigma = 0,14$ массовая доля стекла 0,3  Рисунок 22.				неспособные обеспечивать плотную упаковку частиц тугоплавких компонентов Таблица 4
Плотность, кг/м ³	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м К)	Коэффициент температурного расширения, мкм/м 1/град	Изгибная прочность, Мпа	
2930	2,9	5,1	185	

Приведенные в таблице 6 эффективные характеристики всего многокомпонентного дисперсного тела LTCC, вычисленные по средним значениям модельных составов различаются. В реальном материале ширина

характерных зон слоя материала с пониженной и повышенной концентрацией компонентов может быть иная.

Для демонстрации возможного разброса эффективных характеристик рассмотрим отдельно левую зону распределения концентраций компонентов рассматриваемой ячейки модельного спеченного тела $\sigma = 0,14$, представленной на рисунке 22 в таблице 5, отвечающую зоне максимальной концентрации легкоплавкого компонента керамики, включающей пространство между основными соседними слоями:

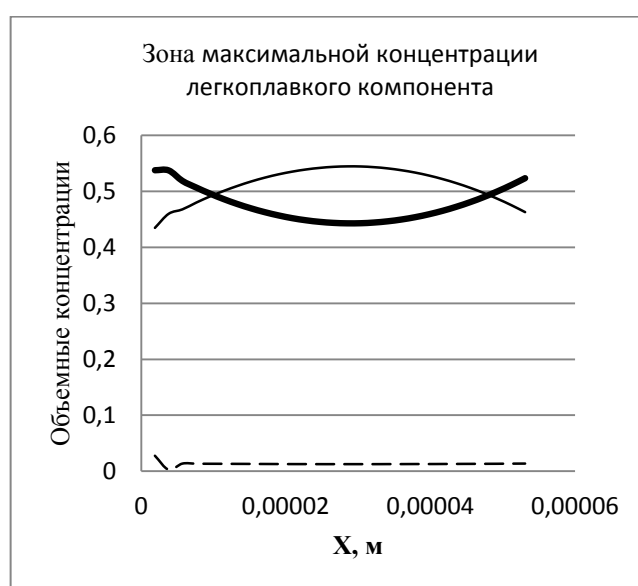


Рисунок 23 – Распределение компонентов в зоне максимальной концентрации легкоплавкого компонента.

Эффективные физические характеристики материала в зоне максимальной концентрации легкоплавкого компонента представлены в таблице 6.

Таблица 6. Эффективные физические характеристики

Плотность, кг/м ³	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м К)	Коэффициент температурного расширения, мкм/м 1/град	Изгибная прочность, Мпа
3038	3,5	5,5	184

Структура зоны основного слоя низкотемпературной керамики определяется плотностью упаковки на рисунке 24, а её эффективные физические характеристики отражены в таблице 7.

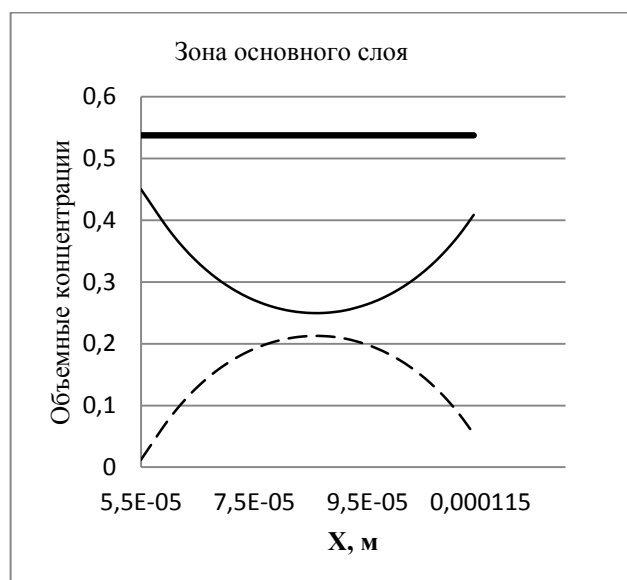


Рисунок 24 – Распределение компонентов в зоне основного слоя низкотемпературной керамики.

Таблица 7. Эффективные физические характеристики

Плотность, кг/м ³	Коэффициент теплопроводности, Вт/(м К)	Коэффициент температурного расширения, мкм/м 1/град	Изгибная прочность, Мпа
2836	2,5	4,7	186

Зона максимальной концентрации легкоплавкого компонента спеченного тела отражает состояние межслойного интерфейса низкотемпературного композита.

Далее исследуется зависимость получаемой структуры и эффективных характеристик получаемой низкотемпературной керамики от состава смеси тугоплавких компонентов, приведённых в таблице 8.

Таблица 8. 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
$d_{max} = 16,0$	$D_{max} = 0,88$	$d_{max} = 16,0$	$D_{max} = 0,03$	$d_{max} = 16,0$	$D_{max} = 0,02$
$d_{midi} = 4,0$	$D_{midi} = 0,03$	$d_{midi} = 4,0$	$D_{midi} = 0,88$	$d_{midi} = 4,0$	$D_{midi} = 0,03$
$d_{mini} = 1,0$	$D_{mini} = 0,02$	$d_{mini} = 1,0$	$D_{mini} = 0,02$	$d_{mini} = 1,0$	$D_{mini} = 0,88$
$d_{nano} = 0,01$	$D_{nano} = 0,07$	$d_{nano} = 0,01$	$D_{nano} = 0,07$	$d_{nano} = 0,01$	$D_{nano} = 0,07$

Для модельных составов а), б) и в) варьируются максимальные значения долей фракций частиц тугоплавких компонентов D_{max} , D_{midi} и D_{mini} . Согласно соотношениям (2.4), (2.6) или (2.8) исходная пористость компакта обеспечивает формирование субструктуры тугоплавких частиц на макро-, мезо- или миниуровнях в зависимости от варианта распределений а), б) или в).

Согласно (2.3), (2.5) и (2.7) с увеличением доли легкоплавкого компонента смеси, соответственно уменьшением доли тугоплавких компонентов, уменьшается возможность формирования тугоплавкой субструктуры контактирующих частиц на каком-либо иерархическом уровне.

Далее для исследования рассматриваются 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%.

На рисунке 25 представлены результаты вычислительных экспериментов. Показано, что для всех случаев смесевых составов распределения концентраций исходных компонентов будут совпадать. Оценка минимальной пористости спеченных материалов показана линиями P_{min} а), P_{min} б) и P_{min} в),

определяемая для составов а), б) и в) соотношениями (2.4), (2.8) и (2.6), соответственно.

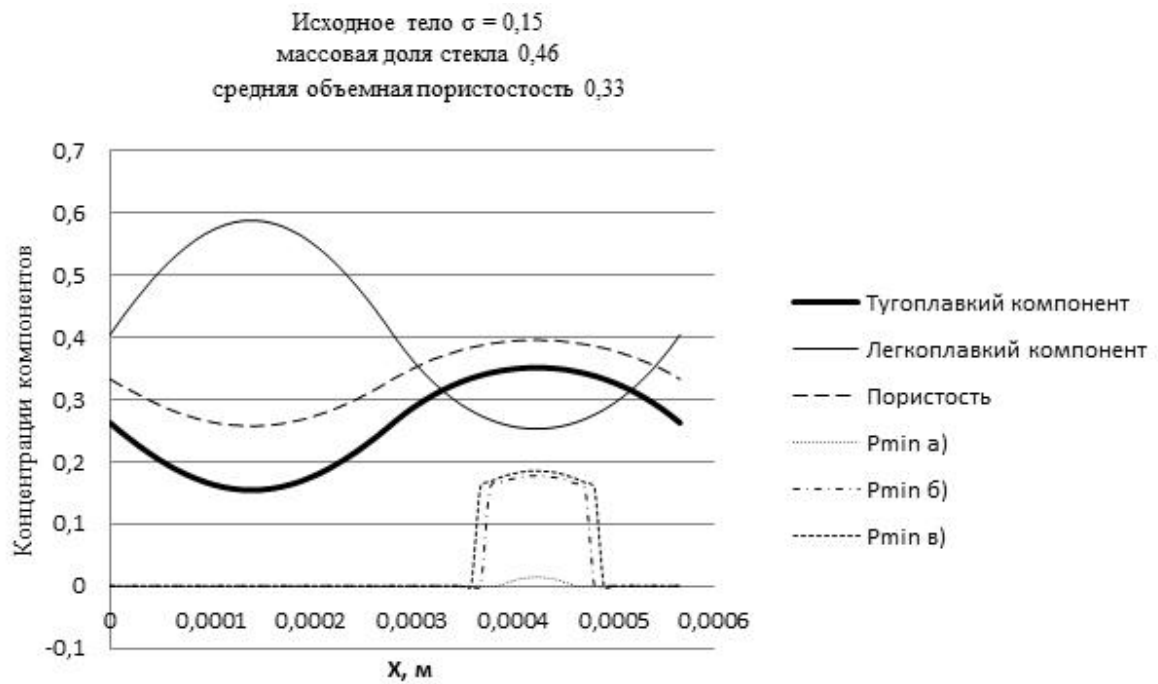
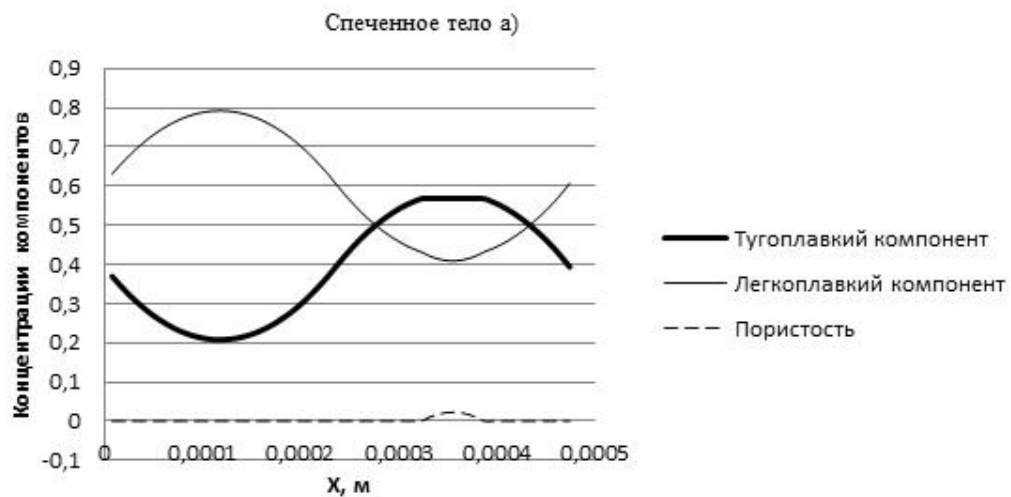


Рисунок 25 – Структура исходного тела и прогноз минимальной пористости.

Прогноз структуры спеченных модельных составов а), б) и в) приведен на рисунке 26 а), б) и в) соответственно.



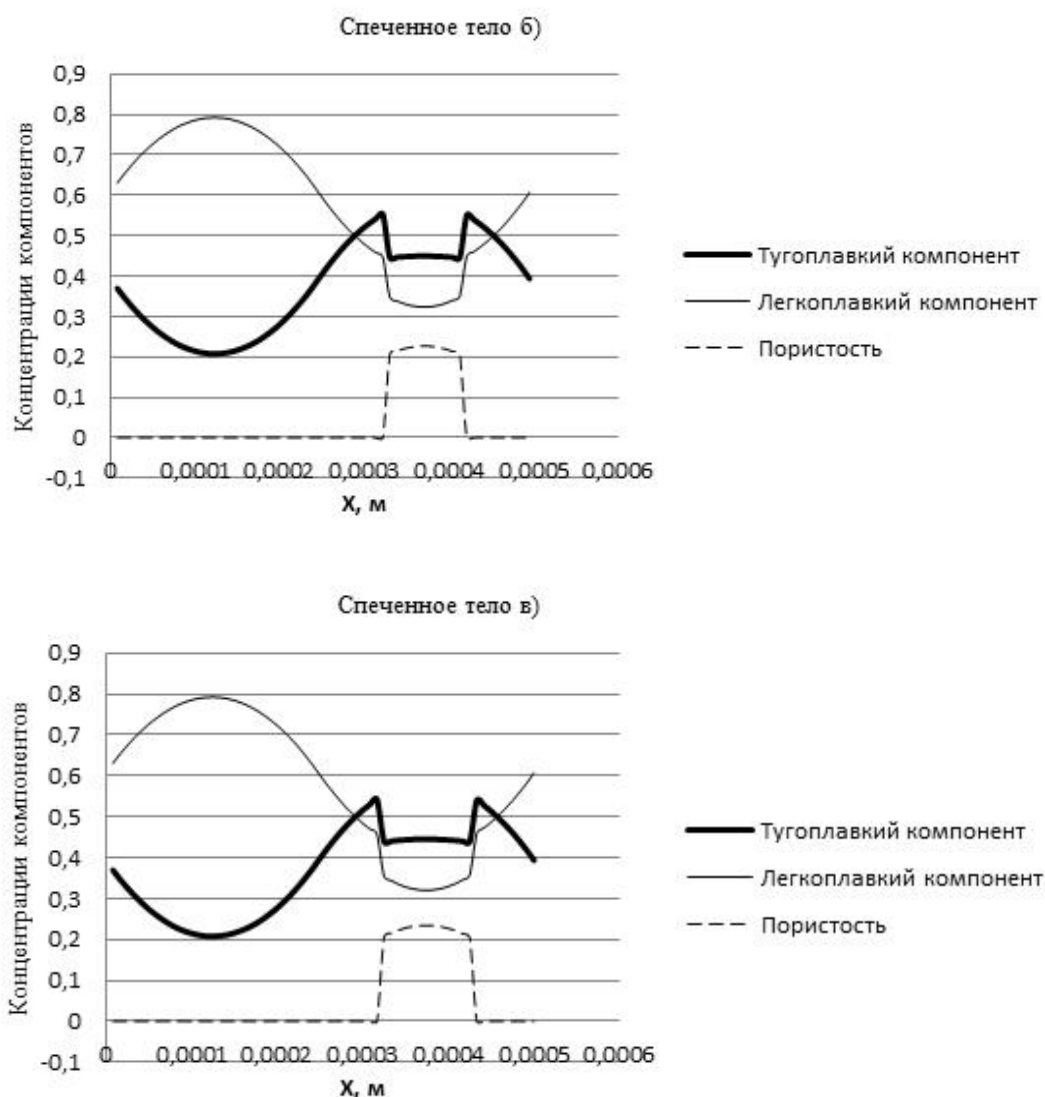


Рисунок 26 – Структура спеченного тела.

Проанализировав полученные результаты, приведенные на рисунке 26, отмечаем, что в формирование структуры спечённой низкотемпературной керамики значительный вклад вносит возможность формирования субструктуры контактирующих частиц одним из фракционных составов 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.

Полученный в результате вычислительных экспериментов прогноз структуры спеченного тела отличается отсутствием пор. Таким образом, можно заключить, что при использовании распределений по размерам частиц тугоплавких компонентов преимущественно крупных и средних фракций, удовлетворяющих условию ограничению на размер частиц отдельных фракций смеси согласно (2.2), для составов исходных компактов обеспечивается наибольшая возможность получения низкопористой керамики.

2.3.3.2. Расчет физико-механических свойств LTCC

Прогноз структуры модельного спеченного компакта с исходными характеристиками, оптимизированными для обеспечения требуемых параметров, полученный в результате вычислительных исследований служит основой для теоретической оценки физико-механических свойств лабораторных образцов низкотемпературной керамики.

В качестве физических характеристик материала исходной смеси рассмотрим параметры, приведенные в таблице 9.

Таблица 9. Характеристики компонентов керамики

Параметры	$\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$	Поры	Боросиликатное стекло	Закон смеси
Искомые объемные концентрации компонентов	c_1	c_2	c_3	
Плотность, кг/м ³	3990	1,225	2230	$\rho = \sum_{i=1}^m c_i \rho_i$
Коэффициент теплопроводности, Вт/(м К)	16	0,0259	0,96	$\log \lambda = \sum_{i=1}^m c_i \log \lambda_i$

Коэффициент температурного расширения, мкм/м 1/град	8	0	4,1	$\ln \alpha = \sum_{i=1}^m c_i \ln \alpha_i$
Изгибная прочность, МПа	300	0	80	$\sigma = \sum_{i=1}^m c_i \sigma_i$

Для модельных составов а), б) и в), исходная структура которых представлена на рисунке 25, в качестве тугоплавкого компонента рассмотрен $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$, оценки эффективных физических характеристик приведены в таблице 10. Приведенные данные получены по смесевым законам, подобранным для наиболее оптимального соответствия характеристикам реальных компонентов керамики из таблицы 9.

Таблица 10. Характеристики спеченной керамики

Физические характеристики	а)		б)		в)	
	Средняя величина	Среднее квадратичное отклонение σ	Средняя величина	Среднее квадратичное отклонение σ	Средняя величина	Среднее 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	0.10		0.10		0.10	

плоскости слоя						
Усадка керамики при спекании по толщине слоя	0.16		0.13		0.12	

Результаты проведенных исследований по оценке эффективных свойств модельных образцов подтвердили полученный и описанный выше результат: в формировании структуры деформируемого многокомпонентного дисперсного тела LTCC решающий вклад вносит возможность формирования тугоплавкой субструктуры контактирующих частиц одним из фракционных составов тугоплавких компонентов смеси.

2.4 Заключение по главе

Развит теоретический подход обоснования технических решений спекания, позволяющий исследовать особенностей процессов низкотемпературного спекания керамики и выявлять определяющие факторы формирования исходного компакта, а также физико-механические свойства спеченных тел.

Проведены исследования определяющих факторов спекания с учетом: термодеструкции связующего, усадки, возможности появления локальных остаточных напряжений в матрице спеченного тела, формирования субструктуры отдельных фракций контактирующих частиц тугоплавких компонентов на различных структурных уровнях.

В результате проведенных исследований получены технологические рекомендации по спеканию низкотемпературной керамики (LTCC):

- Для получения однородной системы, отличающейся минимальной пористостью после спекания композиционного материала: исходный состав компакта после удаления связующего должен отвечать следующим параметрам: среднеквадратичное отклонение концентраций компонентов 15%, массовой долей легкоплавкого компонента 46% и средним относительным объемом пор 33%;

распределение по размерам частиц тугоплавких компонентов должно отвечать следующим соотношениям: размеры фракций (мкм): $d_{max} = 16.0$, $d_{midi} = 4.0$, $d_{mini} = 1.0$, $d_{nano} = 0.01$, объемные доли фракций: $D_{max} = 0.88$, $D_{midi} = 0.03$, $D_{mini} = 0.02$, $D_{nano} = 0.07$.

- Для получения высокопористой структуры спечённого композиционного материала: исходный состав компакта после удаления связующего должен отвечать следующим параметрам: среднеквадратичное отклонение концентраций компонентов 15%, массовой долей легкоплавкого компонента 46% и средним относительным объемом пор 33%; распределение по размерам частиц тугоплавких компонентов должно отвечать следующим соотношениям: размеры фракций (мкм): $d_{max} = 16.0$, $d_{midi} = 4.0$, $d_{mini} = 1.0$, $d_{nano} = 0.01$, объемные доли фракций: $D_{max} = 0.02$, $D_{midi} = 0.03$, $D_{mini} = 0.88$, $D_{nano} = 0.07$.

Глава 3. Верификация модели. Исследование особенностей механохимического синтеза деформируемого тела

3.1. Лабораторные исследования структуры спеченных образцов керамики. Подход исследования структуры твердых многокомпонентных деформируемых тел методами микрофокусной компьютерной рентгеновской томографии

Неоднородность фракционного состава шликера формируется в процессе осаждения частиц различных размеров. Скорость осаждения частиц размером d_i можно оценить по формуле Стокса [129]:

$$v_i = Kg \frac{d_i^2(\rho_i - \rho_0)}{4\eta}, \quad (2.25)$$

где g – ускорение силы тяжести, η – вязкость дисперсионной среды, ρ_i – плотность частицы, ρ_0 – плотность жидкости. Коэффициент K определяется формой частиц и может быть принятым ~ 0.222 для частиц шарообразной формы, ~ 0.143 для частиц в форме дисков и ~ 0.040 для чешуйчатых частиц [123].

Формула Стокса описывает характер процесса осаждения для ламинарного потока частиц при низких значениях их концентраций.

Процесс осаждения смеси частиц различных размеров можно описать с позиций седиментационного анализа [129]. При этом, из-за того, что скорость осаждения частиц мелкой фракции несфероидной формы кратно меньше скорости осаждения крупных частиц, то в качестве жидкой фазы шликера будем рассматривать суспензию частиц мелкой фракции несфероидной формы в растворе связующего.

Образцы низкотемпературной керамики подготовлены И.В. Ивониным, С.В. Пономаревым, В.А. Полюшко [45].

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 низкотемпературного композита,

можно оценить степень неоднородности дискретного состава частиц исходных тугоплавких компонентов смеси для этого слоя.

В работе [41] развит подход исследования механизмов формирования структуры и свойств современных композиционных материалов с помощью рентгеновской компьютерной томографии. Исследования 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.

Структурные исследования спеченного образца низкотемпературной керамики проводились В.Н. Лейциным и А.С. Нариковичем с применением рентгеновского компьютерного томографа марки YXLON Y.Cheetah с максимальным разрешением съемки до 2 μm [45].

Процесс компьютерной томографии экспериментального образца проводился при следующих технических параметрах съемки:

- значения тока и напряжения на мишени рентгеновской трубки 10 μA и 60 kV соответственно,

- увеличение образца составляло $\times 27$, общее время съемки – 1 час 40 минут. В момент эксперимента образец вращается вдоль своей оси на 360° и сканируется по 4 проекции на каждый градус поворота с заданной экспозицией в 3 секунды.

После «съемки» происходит математическая реконструкция трехмерного модельного объекта, с использованием всех изображений образца на графической станции. Размер вокселя 3D модели ≈ 4.5 мкм.

На рисунке 27 представлен образец отдельного слоя спеченной керамики, установленный в испытательную камеру томографа. Образец слоя спеченной керамики прикреплен к деревянному стержню для предотвращения возникновения перемещений образца при вращении. Деревянное основание зажато в кулачок поворотного механизма.

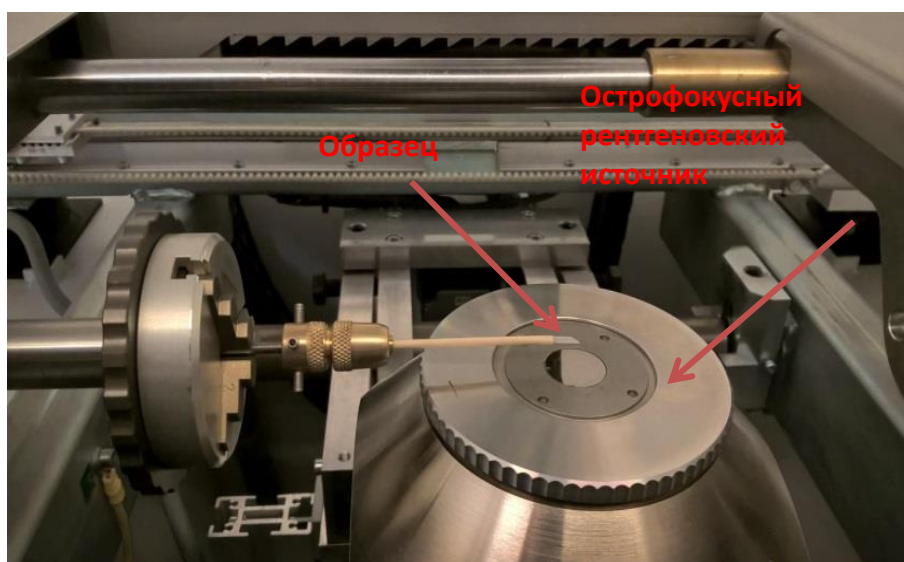


Рисунок 27 – Образец спеченного слоя низкотемпературной керамики в испытательной камере.

Исследуется структура отдельного слоя образца спеченной керамики. На рисунке 28 показаны результаты математического 3D восстановления полученного набора рентгеновских изображений образца. Программная графическая среда позволяет проводить исследования структуры восстановленной 3D модели в любом сечении.

Восстановленное изображение, в отличие от рентгеновского снимка, является инвертированным и черный цвет отвечает наиболее рентгеновски прозрачному веществу – порам. Более светлые тона на шкале градиента серости определяют материал с наибольшим поглощением рентгеновского излучения и характеризуют частицы тугоплавкого компонента образца.

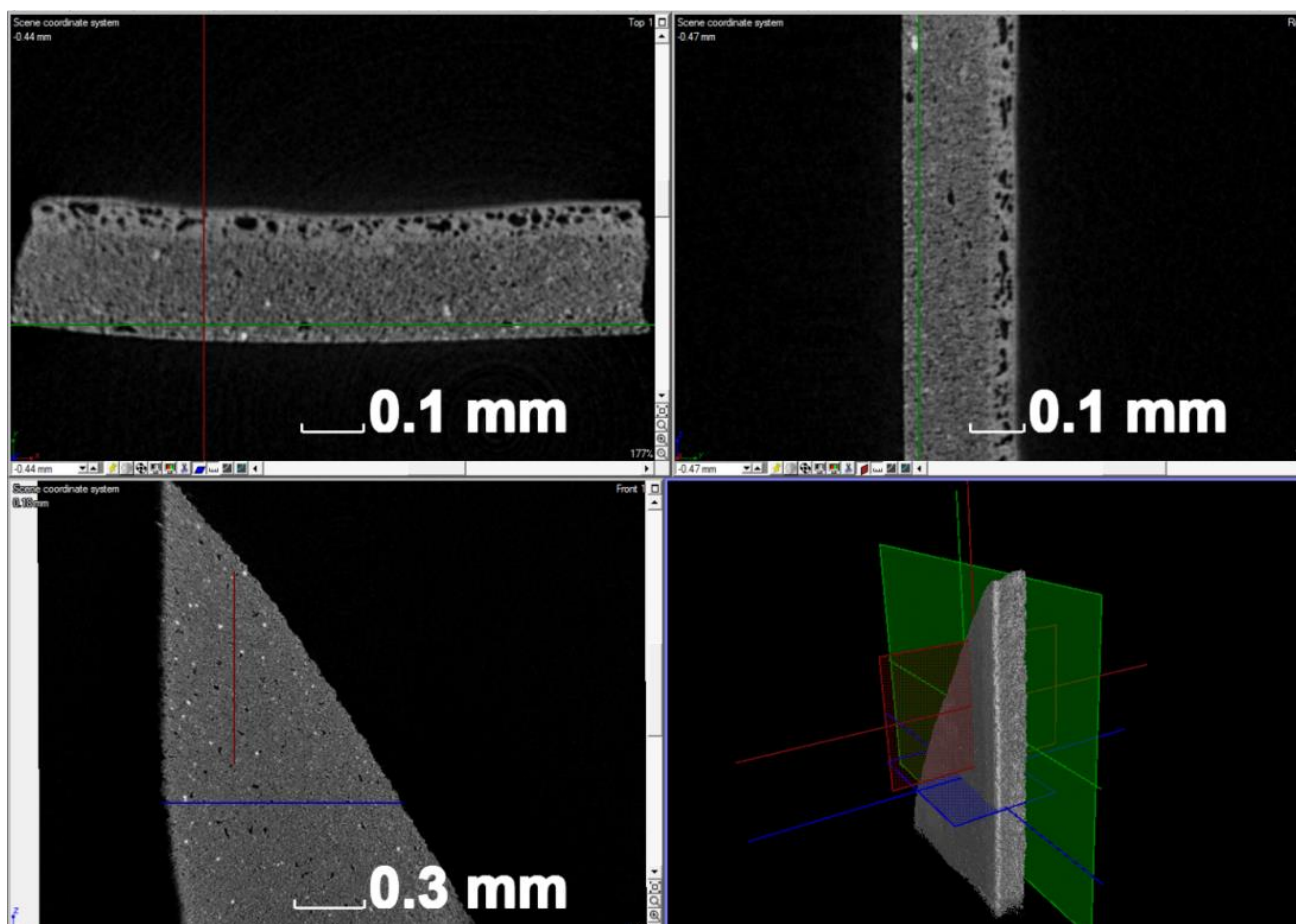


Рисунок 28 – Восстановленная 3D модель образца керамики и ее взаимно перпендикулярные сечения.

Исследуемые сечения образца взаимно перпендикулярны друг другу и отмечены цветными плоскостями на объемной модели образца на рисунке 28, в его правой нижней части. Анализируя полученные результаты, видно, что в поперечном сечении слоя образца (левое нижнее изображение рисунка 28) заметна значительная неоднородность, как фракционного состава частиц тугоплавкого компонента, так и концентраций всех компонентов. Так же заметно наличие фракции тугоплавкого компонента в области крупных частиц – нижней области слоя керамики. Произошло седиментационное разделение изначально однородной по размерам фракций смеси тугоплавкого компонента, как это и описано выше.

В верхней области слоя керамики, на левой верхней части рисунка 28, из-за седиментационного разделения частиц тугоплавкого компонента преобладает

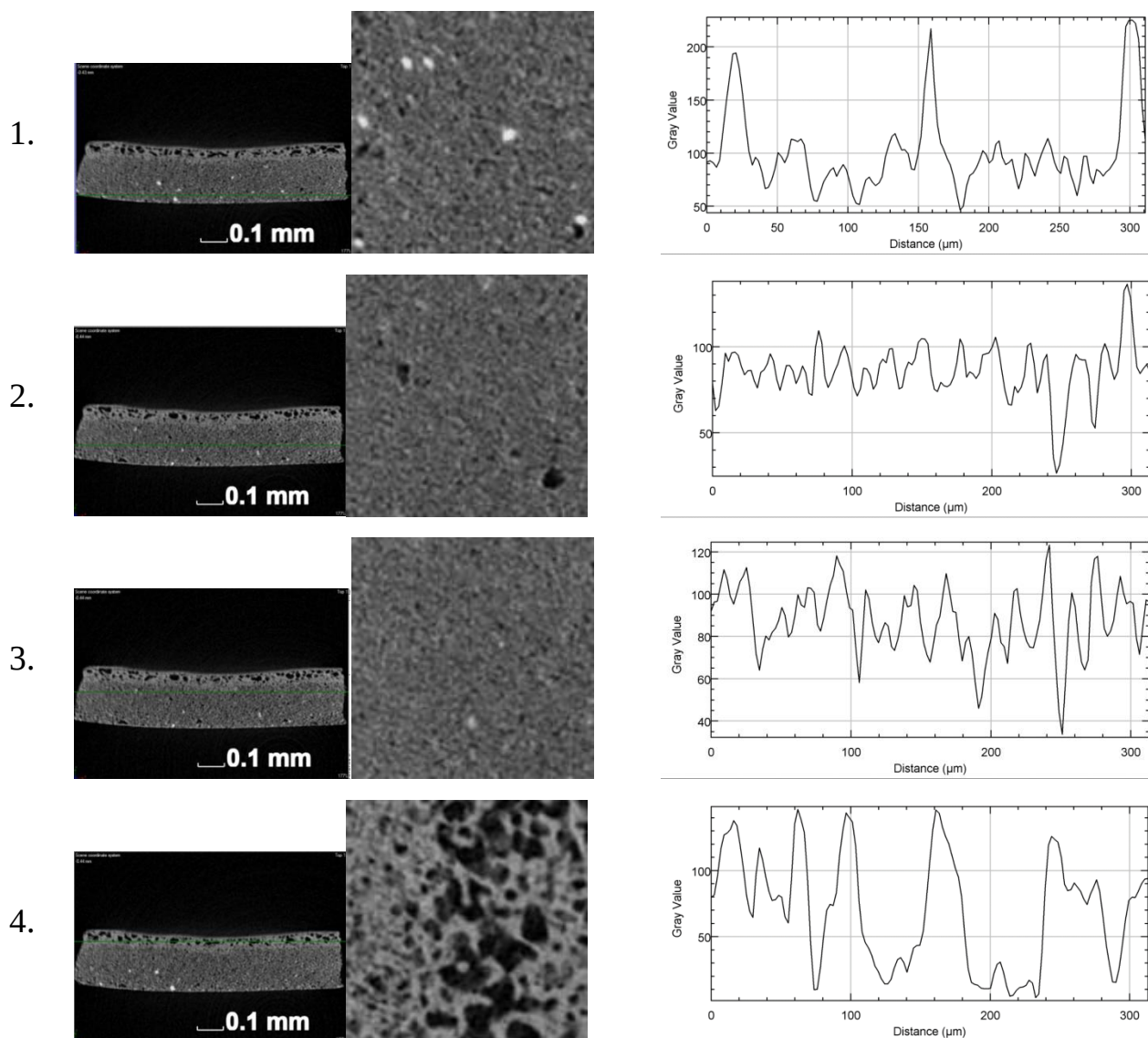
утрамелкодисперсная фракция с низкой насыпной плотностью. Это вызвало формирование высокопористой структуры по кромке спеченного слоя образца керамики.

Обсуждая полученные результаты, можно сделать следующие выводы: структура исследуемого лабораторного образца низкотемпературной керамики не отвечает теоретическим условиям ограничения на размер частиц отдельных фракций (2.2); для смеси, использованной для изготовления лабораторных образцов, формирование субструктуры контактирующих тугоплавких частиц в спеченном образце не произошло. Структура спеченного лабораторного образца качественно согласуется с теоретическими исследованиями структуры модельного компакта, представленного на рисунках 26 б), в).

Влияние фракционного состава частиц тугоплавкого компонента на полученную структуру спеченного образца можно исследовать, рассматривая те или иные сечения восстановленного 3D объекта.

На рисунке 29 представлены результаты исследования оптической плотности нескольких отличающихся по толщине сечений спеченной керамики. Структура спеченной керамики определяется структурой рентгеновской плотности материала. Для исследования структуры проводилась обработка изображений участков поперечного сечения модельного 3D образца с помощью программы анализа и обработки изображения ImageJ [130].

На рисунке 29 б) большие значения градиента серости (ось «Gray Value») характеризуют области с большей рентгеновской плотностью. Распределения рентгеновской плотности на выделенных участках сечений представлены на рисунке 29 а).



а) Участки исследуемого сечения (выделены зеленой линией) и изображения выделенных областей сечения размером 310x310 мкм.

б) Распределения рентгеновской плотности.

Рисунок 29 – Структура рентгеновской плотности образца керамики.

Рентгеновская плотность внутренних микрообъемов лабораторного образца, реконструированная методами компьютерной томографии, позволяет проанализировать размеры частиц тугоплавких компонентов спеченной керамики.

Полученные диаграммы распределений рентгеновской плотности в сочетании с рентгеновскими изображениями позволяют представить структуру рассмотренных мезослоев и задать условия пороговой сегментации:

1. В нижнем мезослое 1 на рисунке 29 а) наблюдаются крупные частицы. Их присутствие в этой области объясняется максимальным размером частиц и максимальным коэффициентом K в формуле Стокса, определяемым близостью формы наблюдаемых крупных частиц тугоплавких компонентов к шарообразной. Значение рентгеновской плотности, большей 110, характеризует тугоплавкий компонент, который занимает большую поверхность сечения изображения.

2. В представленном сечении 2 рисунка 29 а) наблюдается наименьший разброс значений рентгеновской плотности. Структура этого мезослоя максимально однородна. Это позволяет сделать вывод, что в процессе осаждения крупных частиц тугоплавких компонентов их концентрации недостаточно для формирования слоя, достигающего срединной поверхности второго мезослоя.

3. Рентгеновское изображение срединного сечения мезослоя 3 более «контрастно». В сравнении с мезослоем 2, в сечении мезослоя 3 наблюдается больший разброс значений рентгеновской плотности при схожем количестве пиков на соответствующей диаграмме градиента серости рисунка 29 б). Это может быть объяснено меньшей концентрацией легкоплавкого компонента и существенно меньшим размером частиц тугоплавкого компонента и пор в сечении мезослоя 3.

4. Мезослой 4, представленный на рисунке 29 б), характеризуется высокопористой структурой. Высокопористая структура рассматриваемого мезослоя 4 может быть объяснена преобладанием ультрадисперсной фазы частиц тугоплавкого компонента с низкой насыпной плотностью. Вследствие этого их скорость осаждения минимальна из-за малых размеров и наименьшего значения коэффициента K в законе Стокса. Значение рентгеновской плотности меньше 50 характеризует пору, занимающую большую часть сечения изображения мезослоя.

Результаты лабораторных исследований качественно подтверждают данные теоретического прогноза главы 2.

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

В экспериментальной работе [58] обнаружена немонотонная зависимость степени химических превращений от интенсивности нагружения для некоторых химически реагирующих порошковых смесей. С ростом амплитуды нагружения скорость протекания динамически запущенной химической реакции сначала растет, но при дальнейшем росте интенсивности воздействия скорость реакции может практически остановиться [131].

Для исследования и объяснения экспериментальных результатов вводится гипотеза: интенсивность превращений объясняется степенью механической активации реагирующих компонентов смеси в процессе нагружения. В процессе уплотнения исходного пористого компакта происходит пластическое деформирование в поры кристаллической структуры материала компонентов, вплоть до разрушения поверхностных слоев отдельных частиц. Совместное действие указанных механизмов модификации реагирующих дисперсных компонентов при уплотнении определяет их механическую активацию и механохимический характер синтеза. Пластическое деформирование частиц вместе с экзотермическими механохимическими превращениями вызывает их неравномерный прогрев, причем максимальное значение температуры достигается в поверхностных слоях.

В деформируемых многокомпонентных дисперсного телах типа Zr-B и Ti-C [132] при достижении этой максимальной температуры - точки плавления материала легкоплавкого компонента, образовавшийся расплав вызывает существенное падение эффективной вязкости дисперсной среды. При достижении критически низкого значения вязкости в локальных микрослоях деформируемого тела появляется возможность смены агрегатного состояния. Такая смена режима уплотнения вызывает уменьшение локальной степени механической активации и приостанавливает развитие динамического инициирования химических

превращений [59]. Если механическое воздействие достаточно интенсивно, то потеря устойчивости возможна уже в первые моменты времени уплотнения исходного компакта. Для количественного исследования этого явления в модель дискретного тела введен новый структурный уровень физического моделирования — уровень частицы дисперсного тела [132].

Изменение температуры в поверхностном слое частиц в процессе пластического деформирования компонентов дисперсного тела записывается в виде [132]:

$$\dot{T}_n(r) = \left(-Y_j(T) \frac{R_j^3}{r^3} + 2\eta_j(T) \frac{\gamma}{\Delta t} \frac{R_j^3}{r^3} \right) \frac{2\gamma}{2\rho_j c_j},$$

где $Y_j(T)$ – предел текучести, $\eta_j(T)$ – динамическая вязкость, ρ_j – плотность, c_j – теплоемкость, r – расстояние от центра модельной ячейки, R_j – радиус частицы, индекс j – номер компонента смеси.

В процессе механохимических превращений прогрев поверхностного модельного слоя частиц на каждом шаге по времени представляется уравнением [132]:

$$\dot{T}(R) = \dot{T}_n(r) + \frac{Q\dot{Z}(R_j)}{c_{int}} - \frac{\dot{\beta}_j}{c_j},$$

где Z – степень превращения, Q – тепловой эффект реакции, β – теплопотери, c_{int} – теплоемкость продукта реакции.

Значение вязкости дисперсного тела после появления расплава в работе [132] оценивалась по модели Шишкина [133]:

$$\begin{aligned} \frac{\eta}{\eta_0} = & \frac{3\varphi\bar{n}}{0,05} \left(1 + \frac{h}{2r}\right)^3 \left[(1 + 2F_B \ln \frac{\varphi_m}{\varphi_d})^2 (1 + 5,5\varphi\psi) + \right. \\ & \left. + \frac{9}{4}\bar{n} \frac{2r/h}{1 + h/2r} (F_B \ln \frac{\varphi_m}{\varphi_d})^2 \right], \\ \psi(\beta) = & \frac{4\beta^7 + 10 - (84/11)\beta^2}{10(1 - \beta^{10}) - 25\beta^3(1 - \varphi^4)}, \quad \beta^3 = \varphi, \end{aligned}$$

$$F_B = \frac{\varphi/\varphi_m - \varphi_d/\varphi_m}{1 - \varphi_d/\varphi_m},$$

где η_0 – вязкость расплава; $\bar{n}$ – координационное число, определяемое числом контактов взаимодействующих частиц [116]; r – радиус частицы; h – расстояние между частицами; φ – текущая объемная концентрация; φ_d и φ_m – максимальные концентрации, отвечающие нулевой и предельной дилатансии.

В данной работе для оценки вязкости суспензии используется модель Ходакова [110]:

$$\eta(\varphi) = \frac{0,004\varphi}{5F_C^2} (1+H)^3 \left[\left(1 + 2F_B \ln \frac{\varphi_m}{\varphi_d} \right)^2 (1 + 5,5\varphi\psi) + \frac{9}{4} \bar{n} \frac{1}{H(1+H)} \left(F_B \ln \frac{\varphi_m}{\varphi_d} \right)^2 \right]$$

В отличие от работы [131], при моделировании оценки вязкости суспензии легкоплавкой фазы в процессе спекания композита вместо модели Шишкина используется модель Ходакова [110]. Модель Шишкина не учитывает эффект связывания массы дисперсионной среды, степени её окклюдированности в агрегатах частиц и извилистости прослоек. А вследствие этого, вязкость суспензии по модели Шишкина прогнозируется значительно заниженной.

В современной модели Ходакова заложена возможность учета доли жидкой фазы, окклюдированной внутри агрегатов части и массы жидкости, присоединенной к частицам вследствие лиофильности и сорбции поверхности частиц. При совпадающих концентрациях жидкой и твердой фаз дисперсии, связанная таким образом дисперсионная среда определяет ее присоединенную к твердой фазе долю, увеличивая фактическое объемное содержание твердой фазы в суспензии.

Фактическое объемное содержание твердой фазы в суспензии с учетом присоединенного объема части дисперсионной среды определяется выражением [110]:

$$\varphi_0 = \frac{\varphi_m/\rho_m + (\Gamma_m + S_m\delta)\varphi_m/\rho_c}{\varphi_m/\rho_m + (1 - \varphi_m)/\rho_c - (\Gamma_m + S_m\delta)\varphi_m/\rho_c},$$

где Γ_m - поглощение (связывание) дисперсионной среды единицей масс частиц,
 S_m - удельная поверхность сухого порошка ($\text{см}^2/\text{г}$),
 δ - толщина слоя дисперсионной среды – сорбированной поверхностью частиц (см),
 φ_m и ρ_m - массовое содержание и плотность порошка,
 ρ_c - плотность дисперсионной среды.

Для высоконаполненных дисперсий учитывается потеря объема дисперсионной среды, заключенной в агрегатах частиц Δ и извилистость их прослоек, характеризуемая параметром $k(\varphi_0)$ [110]:

$$\eta_r(\varphi) = \frac{k(\varphi_0)}{1 - [1,5(1-\varphi)^{1,5} + 1 + \Delta]\varphi_0}, \quad 0,15 \geq \varphi_0 \geq 0,5, \quad 5 \geq k(\varphi_0) \geq 1,$$

$$k(\varphi_0) = 5 \text{ при } \varphi_0 \geq 0,5, \quad k(\varphi_0) = 1 \text{ при } \varphi_0 \leq 0,15,$$

где $\eta_r = \eta_0/\eta_c$ – относительная вязкость, η_c – вязкость дисперсионной среды.

Для каждого компонента модельного тела считается, что энергия ударного импульса расходуется на совершение работы пластического затекания пор до тех пор, пока либо величина пластической деформации не достигнет предельного значения пластической деформации дисперсных частиц компонент, либо материал не будет спрессован до предельного состояния.

В случае, когда можно пренебречь процессами вязкой диссипации, вводится среднее значения предела текучести $\sigma_{\text{Тср}}$ [132] и выражение для удельной энергия деформирования записывается в виде [100]:

$$W_{\Pi} = \frac{2\sigma_{\text{Тср}}}{3\rho_s} |F(x_0) - F(x_1)|, \quad F(x) = \ln x - 1, \quad x_0 = \frac{1}{\Pi_0}, \quad x_1 = \frac{1 - \Pi_0}{(1 - \Pi_1)\Pi_0},$$

где $\sigma_{\text{Тср}}$ – предел текучести.

Данный режим характеризует стабильный процесс механоактивации реагирующей смеси при пластическом затекании пор.

А если основной вклад в величину удельной энергии вносят только процессы вязкой диссипации, то выражение для энергии записывается в виде [100]:

$$W_{\Pi} = \frac{4\dot{\eta}}{3\rho_s} \int_{\dot{\alpha}_n}^{\dot{b}_n} \frac{\left(\partial\left(\frac{1}{1-\Pi}\right)\partial t\right) d\alpha}{\left(\frac{1}{1-\Pi}\right) \left[\frac{1}{1-\Pi} - \frac{1}{1-\Pi_0} + 1\right]},$$

где $\dot{\eta}$ - средняя вязкость.

Второй режим характеризует процесс вязкого затекания пор без механической активации реагирующей смеси компонентов.

Переход от пластического механизма уплотнения к реализации вязкого механизма затекания пор определяет момент локальной переупаковки частиц деформируемого механохимически реагирующего тела. Большая, по сравнению с пластической, скорость вязкого затекания позволяет судить о локальном коллапсе порового пространства. Эффект возникновения коллапса пор приводит к повышению порога запуска механохимических превращений и снижению выхода продукта реакции.

Случай достижения некоторого критического значения вязкости рассматривается, как локальный критерий переупаковки частиц.

Проводимые исследования полезны для выявления закономерностей динамического уплотнения дисперсных материалов типа Zr–В и выявления технологических режимов механохимического синтеза тугоплавких соединений (Zr–В, Ti–С и др.). Полученные результаты опубликованы в работах [51-53].

Исследуются механизмы деформирования пористого механохимически реагирующего дисперсного тела в условиях динамического нагружения. Моделируется плоский ударный импульс. При достижении температур плавления легкоплавкого компонента, как показано в работе [132] для системы Ti–С, упругопластическое уплотнение тела, сопровождаемое механической активацией, замещается вязким затеканием пор, не вызывающим механическую активацию. Такая смена режимов уплотнения приводит к снижению интенсивности или

прекращению механохимического синтеза. В представленной диссертации учет переупаковки частиц, описанный в [132], проверяется в вычислительном эксперименте с привлечением современной теории вязкости суспензии Ходакова [110].

Концентрация исходных компонентов смеси неоднородна по объему модельного компакта. Степень концентрационной неоднородности компонентов смеси считается относительно дисперсии легкоплавкого компонента смеси, далее обозначается, как D_f . На рисунке 30 приведены распределения начальных концентраций модельной смеси Zr–B для различных значений дисперсии легкоплавкого компонента. В качестве легкоплавкого компонента смеси моделируется Zr. Для упразднения влияния краевых эффектов все результаты вычислительных экспериментов рассматриваются по длине двойной реакционной ячейки - $2b$.

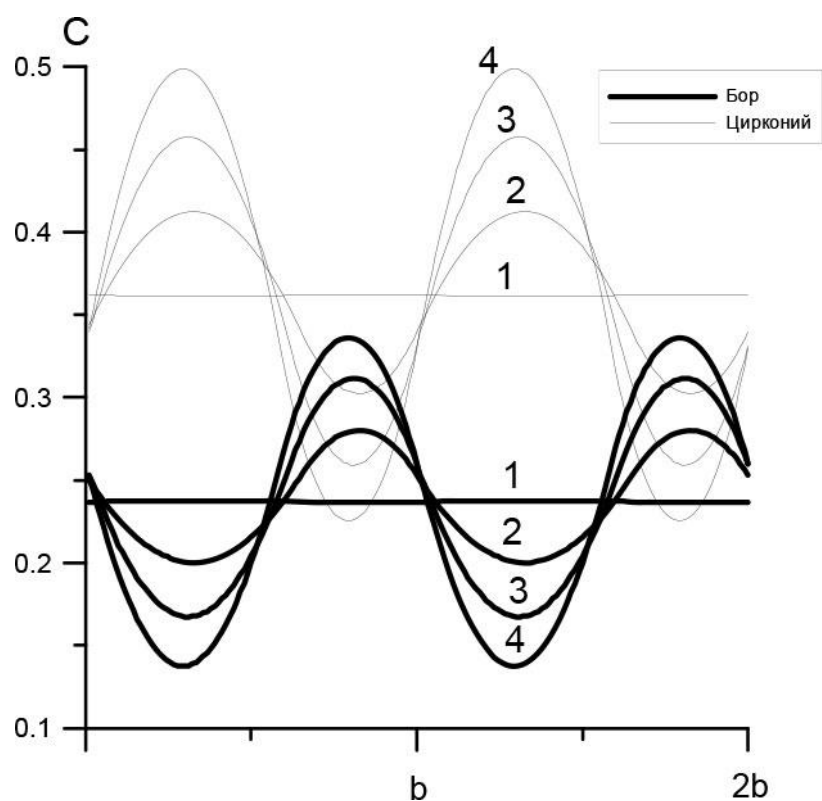


Рисунок 30 – Распределения начальных концентраций компонентов.

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 — $D_f = 5.88 \cdot 10^{-3}$.

Физические, механические и теплофизические свойства материалов компонентов моделируемой смеси взяты из литературы [132, 133].

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.

На рисунке 31 для различной дисперсии легкоплавкого компонента представлены зависимости доли прореагировавших компонентов в зависимости от амплитуды импульса нагрузки. Данные приведены на момент окончания действия импульса. Кривые 1—4 соответствуют распределениям начальных концентраций компонентов, показанных на рисунке 30.

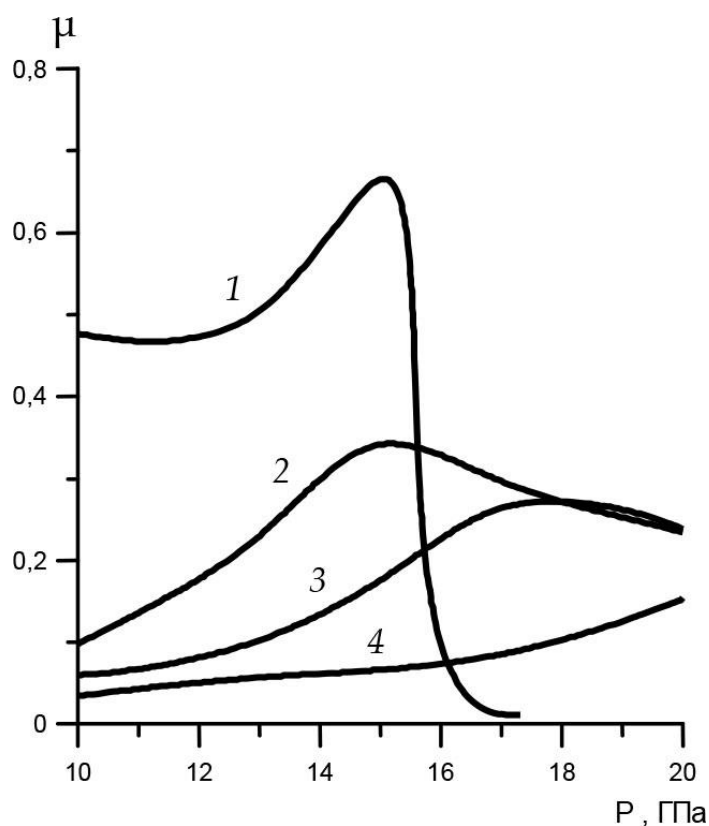


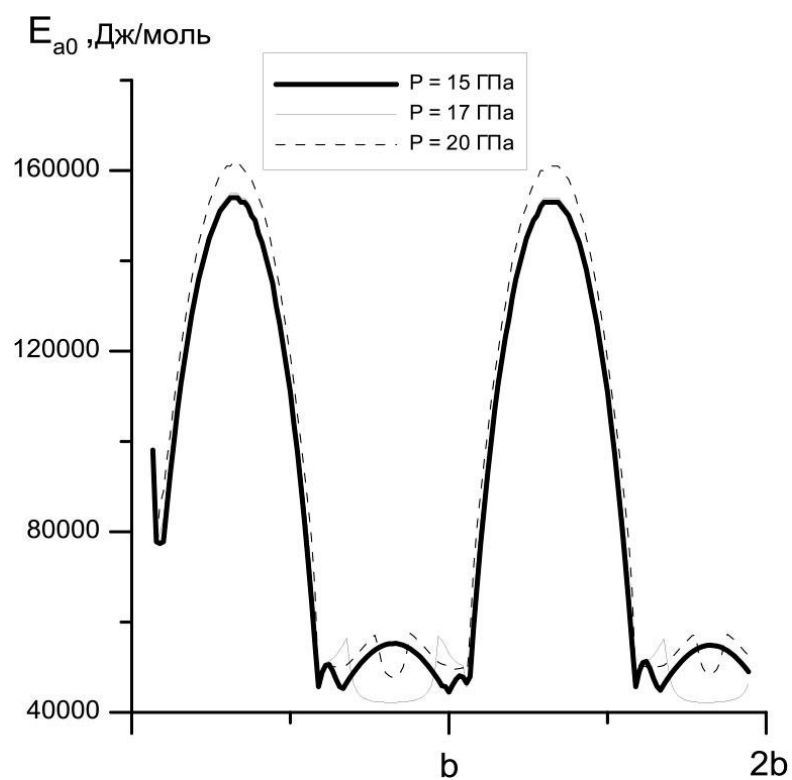
Рисунок 31 – Доля прореагировавших компонентов.

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 — $D_f = 5.88 \cdot 10^{-3}$

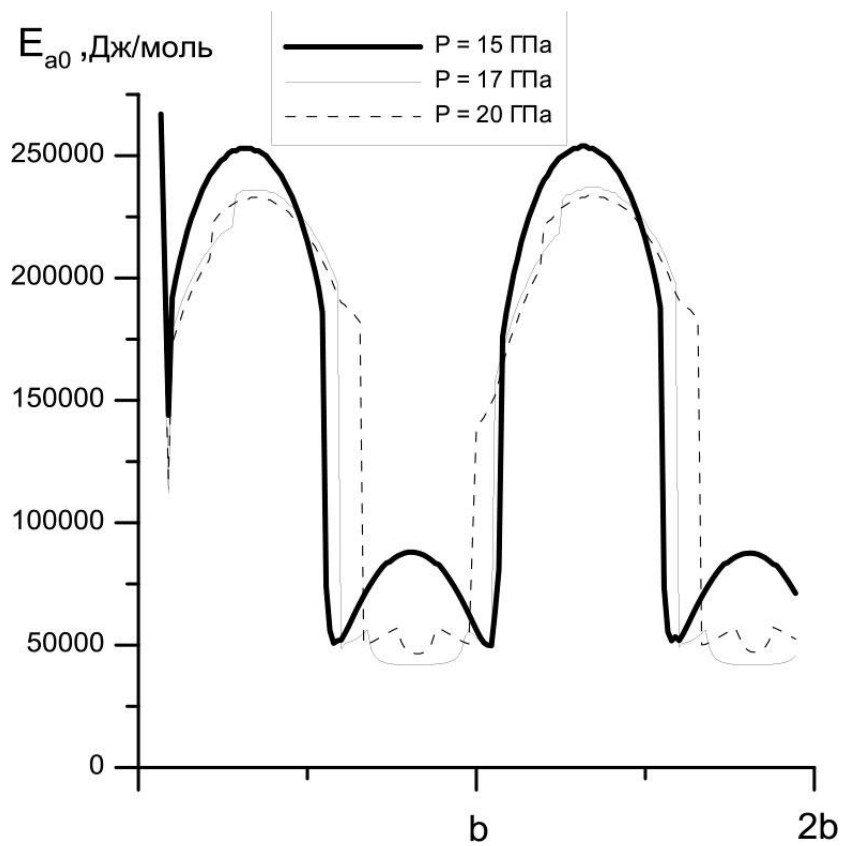
Анализ полученных результатов показывает эффект снижения степени превращения реагирующих компонентов с ростом амплитуды динамического нагружения, что подтверждает возможность локальной переупаковки частиц дисперсного тела.

Характерной чертой динамического запуска химических превращений дисперсных систем типа Zr-B является механическая активация компонентов в процессе уплотнения, ограниченная возможностью потери устойчивости процессов деформирования механохимически реагирующего дисперсного тела, приводящего к вязкому затеканию пор. Этот эффект является одним из определяющих факторов динамического запуска химических превращений различной доли реагирующих компонентов на различных этапах динамического уплотнения модельной среды.

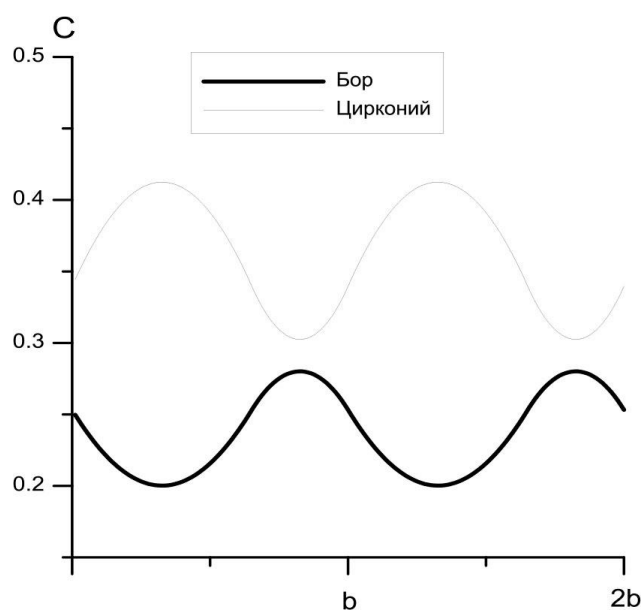
Результаты компьютерного моделирования на рисунке 32 приведены для выбранного значения дисперсии легкоплавкого компонента $3.99 \cdot 10^{-3}$, амплитуд динамического воздействия 10 - 20 ГПа, начальной температуры 500К и исходной пористости 40%. На рисунках 32 а)–в) представлены результаты проведенных вычислительных экспериментов. Получены результаты исследования влияния величины амплитуды динамического импульса на энергию активации механохимически реагирующей смеси, с учетом возможности переупаковки частиц и без.



а) Без учета переупаковки частиц.



б) С учетом переупаковки частиц.



в) Начальные распределения концентраций компонентов смеси по длине реакционной ячейки.

Рисунок 32 – Энергия активации реагирующих компонентов для различных значений динамического импульса

Полученные результаты показывают, что более сильная активация реагирующих компонентов реализуется в областях с повышенным содержанием бора. Увеличение амплитуды динамического импульса способствует снижению значения энергии активации, т.е. росту степени механической активации, даже с учетом переупаковки частиц.

Показано, что локальная переупаковка частиц в механохимически реагирующем дисперсном теле, приводит к резкому увеличению энергии активации смеси реагирующих компонентов – снижению степени механической активации. Учет возможности этого явления необходим для получения более достоверных результатов при компьютерном моделировании.

Полученные результаты качественно и количественно согласуются с экспериментальными данными Ю.А. Гордополова [58, 131], подтверждая достоверность использования модели наряду с результатами вычислительных экспериментов для порошковой системы типа Ti-C [132].

3.3. Заключение по главе

Полученные результаты теоретического прогноза главы 2 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.

Проведены исследования процессов затухания механохимической реакции с учетом локальной переупаковки частиц в механохимически реагирующем дисперсном теле типа Zr-B в процессе динамического воздействия. Исследования экзотермических процессов произведены с уточнением эффективной вязкости материала по модели Ходакова. Результаты исследований качественно и количественно согласуются с экспериментальными данными. Практическая значимость таких исследований заключается в возможности оптимизации технологических режимов ударного синтеза материала с максимальной степенью химических превращений компонентов.

Проведенные исследования служат для верификации построенной модели.

Заключение

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 нагружений.

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. 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. Для верификации построенной модели решена задача по исследованию особенностей механохимического синтеза динамически

уплотняемом порошковом теле, данные результатов экспериментальных исследований которого известны. Практическая значимость таких исследований заключается в возможности оптимизации технологических режимов ударного синтеза порошкового тела типа Zr-B с максимальной степенью химических превращений компонентов.

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.

Список литературы

1. Цели и задачи «Нанотехнологического общества России» // Официальный сайт общероссийской общественной организации «Нанотехнологическое общество России». – 2013. URL: <http://www.ntsр.info/nor/objectives> (Дата обращения 21.05.2016).
2. Бусыгина А.В., Дзагаштова Д.Р., Новикова Т.Д., Рунина К.И., Маякова М.Н., Петрова О.Б. Порошковые гибридные материалы на основе фторида лантана и 8-оксихинолята лития / Успехи в химии и химической технологии. 2021. Т. 35. № 6 (241). С. 22-24.
3. Видюк Т.М., Корчагин М.А., Дудина Д.В., Бохонов Б.Б. Получение керамических и композиционных материалов комбинацией методов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза и электроискрового спекания / Физика горения и взрыва. 2021. Т. 57. № 4. С. 3-17.
4. Салищев Г.А. Высокоэнтропийные сплавы - перспективное направление в создании материалов с улучшенными свойствами / В сборнике: Структура и свойства высокоэнтропийных сплавов и покрытий. Техническая программа и тезисы школы молодых ученых. Под редакцией Г.А. Салищева, М.С. Тихоновой, Е.А. Щиголовой. 2019. С. 24-25.
5. Ignateva E.V., Krasnitckii S.A., Sheinerman A.G., Gutkin M.Yu. The finite element analysis of crack tolerance in composite ceramics / Materials Physics and Mechanics. 2023. Т. 51. № 2. С. 21-26.
6. Krasnitckii S.A., Sheinerman A.G., Gutkin M.Yu. Brittle vs ductile fracture behavior in ceramic materials at elevated temperature / Materials Physics and Mechanics. 2024. Т. 52. № 2. С. 82-89.
7. Григорьева П.М., Вильчевская Е.Н. Влияние выбора модели диффузии на кинетику химической реакции / Diagnostics, Resource and Mechanics of Materials and Structures. 2018. № 6. С. 59-82.
8. Королев И.К., Алещенко С.П., Фрейдин А.Б., Вильчевская Е.Н. Численное моделирование развития фронта химических реакций в окрестности

концентраторов напряжений в твердых телах / В сборнике: XI Всероссийский съезд по фундаментальным проблемам теоретической и прикладной механики. Сборник докладов. Составители: Д.Ю. Ахметов, А.Н. Герасимов, Ш.М. Хайдаров; ответственные редакторы: Д.А. Губайдуллин, А.И. Елизаров, Е.К. Липачев. 2015. С. 1988-1990.

9. Фрейдин А.Б., Шарипова Л.Л., Морозов Н.Ф. О блокирующих деформациях в механохимии фронтов химических реакций / Чебышевский сборник. 2017. Т. 18. № 3 (63). С. 475-487.

10. Болдырев В.В. Механохимические процессы, в которых механическое активирование происходит за счет самой реакции. Хемомеханохимический эффект / Известия Академии наук. Серия химическая. 2018. № 6. С. 933-948.

11. А.М. Кривцов. Распространение тепла в бесконечном одномерном гармоническом кристалле. Доклады Академии Наук. 2015, том 464, № 2, С. 162-166.

12. Иванова Е.А., Кривцов А.М., Морозов Н.Ф. Получение макроскопических соотношений упругости сложных кристаллических решеток с учетом моментных взаимодействий на микроуровне. Прикладная математика и механика. 2007. Т. 71. Вып. 4. 595-615.

13. Беринский И.Е., Иванова Е.А., Кривцов А.М., Морозов Н.Ф. Применение моментного взаимодействия к построению устойчивой модели кристаллической решетки графита. Известия РАН. Механика твердого тела. 2007. N5, 6-16.

14. Мовчан А.А., Мишустин И.В., Казарина С.А. вариант микроструктурной модели деформирования сплавов с памятью формы / В книге: Актуальные проблемы прочности. Сборник тезисов LVII Международной конференции. 2016. С. 233.

15. Волков-Богородский Д.Б. Математическое моделирование физических процессов в структурно-неоднородных материалах на основе представлений типа Папковича-Нейбера / В сборнике: Механика композиционных материалов и

конструкций, сложных и гетерогенных сред. Сборник материалов Всероссийской научной конференции. 2015. С. 511-513.

16. Бочектуева Е.Б., Бохоева Л.А. Математическое моделирование формирования структуры при термообработке в элементах конструкций / Вестник Бурятского государственного университета. Химия. Физика. 2016. № 4. С. 52-56.

17. Гусев Е.Л. Математические методы прогнозирования определяющих характеристик композиционных материалов и конструкций, основанные на принципе множественности моделей прогнозирования в вариационных постановках / В сборнике: Деформирование и разрушение композиционных материалов и конструкций. Труды Третьей международной конференции. 2018. С. 37-39.

18. Молоков К.А., Славгородская А.В., Китаев М.В. Компьютерные технологии в машиностроении / Методические указания к выполнению практических работ для студентов направлений 150700.68 «Машиностроение», 180100.68 «Кораблестроение, океанотехника и системотехника объектов морской инфраструктуры» и других технических специальностей вузов всех форм обучения / Владивосток, 2013.

19. Georgievskii D.V. An order of smallness of the poynting effect from the standpoint of the tensor nonlinear functions apparatus / Mechanics of Solids. 2018. Т. 53. № 4. С. 381-384.

20. Сосенушкин Е.Н., Кадымов В.А., Яновская Е.А., Татаринцев А.А., Сосенушкин А.Е. К вопросу о моделировании напряженно-деформированного состояния при обработке материалов давлением / Известия Тульского государственного университета. Технические науки. 2017. № 11-1. С. 82-100.

21. Ostanina T.V., Telkanov M.A., Makarevic E.S., Trusov P.V., Shveykin A.I. Modeling of grain refinement of metals and alloys during inelastic deformation / В сборнике: 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. 020160.

22. Языев С.Б. Расчет на устойчивость плоской формы изгиба балок с переменной шириной поперечного сечения / Строительство и архитектура. 2021. Т. 9. № 2. С. 41-45.
23. Прокофьев В.Г., Смоляков В.К. Безгазовое горение системы термически сопряженных слоев / Физика горения и взрыва. 2016. Т. 52. № 1. С. 70-75.
24. Смирнов С.В., Крылов А.И., Антонова О.С., Гольдберг М.А., Шворнева Л.И., Смирнов В.В., Баринов С.М. Синтез и свойства керамических материалов на основе диоксида циркония с низкой температурой спекания / В сборнике: Новые материалы. Сборник материалов. 2016. С. 151-152.
25. Гольдберг М.А., Оболкина Т.О., Смирнов В.В., Крылов А.И., Смирнов С.В., Антонова О.С., Титов Д.Д., Баринов С.М. Спекание керамики на основе системы диоксид циркония - оксид алюминия, содержащей оксиды металлов / В книге: Химия, физика, биология: пути интеграции. Сборник тезисов докладов VI научной молодежной школы-конференции. 2018. С. 27.
26. Гольдберг М.А., Оболкина Т.О., Смирнов С.В., Антонова О.А., Титов Д.Д. Влияние переходных металлов на свойства и температуру спекания керамики на основе системы $ZrO_2 - Al_2O_3$ / Труды Кольского научного центра РАН. 2019. Т. 10. № 1-3. С. 249-254.
27. Лейцин В.Н. Модель реагирующей порошковой среды // Вестник ТГУ. – 2001. - № 5. – С. 40.
28. Лейцин В.Н., Дмитриева М.А. Компьютерное моделирование параметров ударного синтеза // Вычисл. Технологии. – 2003. – Т. 8. – Ч. 2. – С. 159-166.
29. Лейцин В.Н., Дмитриева М.А. Схема компьютерного моделирования механохимических процессов в ударно-нагруженных реагирующих порошковых смесях // Вычисл. Технологии. – 2002. – Т. 7. – Ч. 2. – С. 198-206
30. Лейцин В.Н., Дмитриева М.А. Моделирование связанных процессов в реагирующих средах: монография. Калининград: Изд-во БФУ им. И. Канта, 2012. – 241 с.

31. Скороход В.В. Реологические основы теории спекания // Киев: Наукова думка, 1972. 152 с.
32. Maksym Dosta, Robert Besler, Christian Ziehdorn, Rolf Janßen and Stefan Heinrich. Approximation of mechanical properties of sintered materials with discrete element method / EPJ Web of Conferences 140, 15022 (2017).
33. Micromechanics of Composite Materials By George Dvorak. Series: Solid Mechanics and Its Applications, v.186. Dordrecht : Springer. 2013. eBook. 442 p.
34. Ванин Г.А. Микромеханика композиционных материалов. – Киев: Наукова думка, 1985. – 304 с.
35. Micromechanics of Composite Materials By: Jacob Aboudi, Steven M. Arnold, Brett A. Bednarczyk / Published January 1st 2012 by Butterworth-Heinemann. eBook, 1031 p.
36. Кристенсен Р. Введение в механику композитов. – М.: Мир, 1982. – 334 с.
37. Вильдеман В.Э., Соколкин Ю.В., Ташкинов А.А., Механика неупругого деформирования и разрушения композиционных материалов / под ред. Ю.В. Соколкина. – М.: Наука: Физматлит, 1997. – 288 с.
38. Micromechanics and Nanomechanics of Composite Solids By: Shaker A. Meguid; George J Weng. Cham, Switzerland : Springer. 2018. eBook.
39. Beran M. Statistical continuum theories. – N.Y.: Interci. Publ., 1968. – 493 p.
40. Leitsin V.N., Dmitrieva M.A., Kolmakova T.V. Governing Factors of Physical and Chemical Behavior of Reactive Power Materials // Powder Metallurgy Research Trends / ed. L.J. Smit, J.H. Van Dijk. – Nova Science Publishers, Inc. NY, 2008.
41. Puzatova A.V., Dmitrieva M.A., Tovpinets A.O., 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.
42. Дмитриева М.А., Лейцин В.Н., Когай А.Д., Товпинец А.О. Моделирование связанных процессов, сопровождающих набор ранней прочности

цементной полифракционной системой / Вычислительная механика сплошных сред. 2024. Т. 17, № 3. С. 347–361.

43. 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. Ser. "International Conference "Modern Technologies and Materials of New Generations"" 2018. С. 012001.

44. 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.

45. 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.

46. 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.

47. 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.

48. 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.

49. Leytsin, V.N., Dmitrieva, M.A., Tovpinets, A.O., 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.

50. 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.

51. 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.

52. Лейцин В.Н., Товпинец А.О., 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.

53. 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.

54. 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.

55. 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. 2023. https://doi.org/10.1007/978-3-031-17073-7_15

56. 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.

57. Рогачев А.С. Механическая активация гетерогенных экзотермических реакций в порошковых смесях / Успехи химии. 2019. Т. 88. № 9. С. 875-900.

58. Гордополов Ю.А., Трофимов В.С., Мержанов А.Г. О возможности безгазовой детонации конденсированных систем // ДАН. – 1995. – Т. 341. - № 3. – С. 327-329.

59. Eremina G., Smolin A. Numerical model of the mechanical behavior of coated materials in the pair friction "Head-acetabulum cup" of hip joint / NANOCON 2018 - Conference Proceedings, 10th Anniversary International Conference on Nanomaterials - Research and Application. 10. 2019. pp. 499-504.

60. Микушина В.А., Смолин И.Ю. Численное исследование процессов разрушения хрупких пористых материалов / Физическая мезомеханика. 2020. С. 158-159.

61. Люкшин П.А., Бочкарева С.А., Гришаева Н.Ю., Люкшин Б.А., Матолыгина Н.Ю. Программа расчета эффективного коэффициента теплопроводности наполненных полимерных композиционных материалов / Свидетельство о регистрации программы для ЭВМ RU 2018612485, 16.02.2018. Заявка № 2017663742 от 27.12.2017.

62. Svetashkov A.A., Pavlov M.S., Vakurov A.A., Miciński J. Algorithm of iterative transformation for effective modules of multicomponent isotropic composite / IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. 2017. С. 012094.

63. Jingzhe Pan and Ruoyu Huang. Multi-Scale Modelling of Sintering / Key Engineering Materials. 2008. pp. 368-372.

64. Jerzy Rojek, Szymon Nosewicz, Marcin Maździarz, Piotr Kowalczyk, Krzysztof Wawrzyk, Dmytro Lumelskyj. Modeling of a Sintering Process at Various Scales / *Procedia Engineering*. 2017. 177:263-270.
65. Беляев А.К., Полянский В.А., Грищенко А.И., Лобачев А.М., Третьяков Д.А. Дискретный и континуальный подходы к описанию случайной микроструктуры материалов / В сборнике: Механика, ресурс и диагностика материалов и конструкций. XII международная конференция: Сборник материалов. 2018. С. 34.
66. Кондратюк Р. Низкотемпературная совместнообжигаемая керамика (LTCC). Преимущества. Технология. Материалы. // *Передовые технологии*, 2011. - №5. - с.14.
67. Бакунов В.С., Балкевич В.Л., Власов А.С. Керамика из высокоогнеупорных оксидов // *Металлургия*.- 1977.- 346 с., Поляков А.А. Технология керамических радиоэлектронных материалов.-М: Радио и связь, 1989.- 200 с.
68. Чигиринский С. LTCC-технология. Материалы и подготовка шликера // *Электроника НТБ*. Выпуск #2/2010 <http://www.electronics.ru/journal/article/34> (Дата обращения 01.06.2016).
69. Чигиринский С. Особенности и преимущества производства многослойных структур на основе керамики (LTCC, HTCC, MLCC). // *Степень интеграции*, 2009. - №2. - с.26.
70. Чигиринский С. Материалы, применяемые в технологии LTCC. // *Степень интеграции*, 2010. -№3. - с.10.
71. Mistler R.E. Tape Casting. – The Basic Process for Meeting the Needs of the Electronic Industry // *Ceramic Bull.*, 1990, vol. 69, № 6, p. 1022–1026.
72. Эванс А.Г., Лэнгдон Т.Г. Конструкционная керамика.- М.: Металлургия, 1980.- 256 с.
73. Шевченко В.Я. Введение в техническую керамику.- М.: Наука, 1993.- 112с.

74. Шевченко В.Я., Баринов С.М. Техническая керамика.- М.: Наука, 1993.- 187 с.
75. Керамические материалы / Под ред. Г.Н. Масленниковой.- М.: Стройиздат, 1991.-214 с.
76. Буяков А.С., Буякова С.П., Кульков С.Н. Способ получения пористой керамики с бимодальным распределением пористости / Патент на изобретение RU 2691207 C1, 11.06.2019. Заявка № 2017145918 от 26.12.2017.
77. Buyakov A.S., Buyakova S.P., Kulkov S.N., Tkachev D.A. Sintering and mechanical properties of oxide-oxide composite based on ZrO_2 -MgO mixtures / AIP Conference Proceedings. Proceedings of the Advanced Materials with Hierarchical Structure for New Technologies and Reliable Structures. 2018. C. 020046.
78. Колмакова Т.В. Моделирование структуры и механических свойств компактной костной ткани / Физическая мезомеханика. 2011. Т. 14. № 6. С. 79-85.
79. J. Akedo, M. Lebedev Ceramics coating technology based on impact adhesion phenomenon with ultrafine particles-aerosol deposition method for high speed coating at low temperature / Materia Japan. 2002. 47(7):459-465.
80. I.B. Cutler, R.E. Henrichsen Effect of Particle Shape on the Kinetics of Sintering of Glass / Journal of the American Ceramic Society. 2006. 51(10):604 – 604.
81. Витязь П. А., Капцевич В. М., Косторнов А.Г., Шелег В.К., Георгиев В. П. Формирование структуры и свойств пористых порошковых материалов. – М.: Металлургия, 1993. – 240 с.
82. Черепанов Г.П. Механика разрушения композиционных материалов. – М.: Наука, 1983. – 296 с.
83. Композиционные материалы: В 8 т. Т. 2. Механика композиционных материалов / Под ред. Дж. Сендецки. – М.: Мир, 1978. –564 с.
84. Лейцин В.Н., Сидоренко Ю.Н. Оценка механических свойств многокомпонентных материалов стохастической структуры // Письма в ЖТФ. – 1999. - том 25, вып. 12. – С. 89-94.
85. Voigt W. Lehrbuch der Kristallphysic. –В.: Teubner, 1928. – 962 s.

86. Reuss A. Berechnung der Fliebgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle // Z. Angew. Math. u. Mech. – 1929. – Bd. 9, N. 4. – S. 49-64.
87. Imanaka Yoshihiko. Multilayered Low Temperature Cofired Ceramics (LTCC) Technology. // Springer Science + Business Media, Inc., 2005. - 230 p.
88. Григорян С.С. Об осреднении физических величин. // ДАН СССР. – 1980. – Т. 254, № 4. – С. 1081-1085.
89. Седов Л.И. Механика сплошной среды. В 2 т. – М: Наука, 1973. 3 т.
90. Христофоров А.И., Христофорова И.А. Расчеты физико-химических свойств стекол: Учеб. пособие / Владим. гос. ун-т. Владимир, 2004. 80 с.
91. Лейцин В.Н. Математическое моделирование процессов динамического уплотнения реагирующих порошковых материалов со структурой: дис. ... д-ра физ.-мат. наук. — Томск, 2004. — 314 с.
92. Дмитриева М.А. Комплексный критерий перехода к неравновесным процессам в реагирующих порошковых смесях // Вестник Тверского государственного университета. Сер. Прикладная математика. — 2007. — Вып. 6, No17 (45). — С. 87—90.
93. Лейцин В.Н., Дмитриева М.А. Моделирование механохимических процессов в реагирующих порошковых средах. — Томск: Изд-во НТЛ, 2006. — 188 с.
94. Лейцин В.Н., Дмитриева М.А. Моделирование процессов ударной модификации реагирующих порошковых материалов // Физическая мезомеханика. — 2002. — Т. 5, No4. — С. 55—65.
95. Лейцин В.Н., Дмитриева М.А. Модель процессов синтеза в реагирующих порошковых компактах типа Ti-Al, Ti-C при ударном нагружении // Химия в интересах устойчивого развития. — 2005. — Т. 13. — С. 271—277.
96. Дмитриева М.А. Исследование механизмов переноса в реагирующих порошковых смесях типа Ti Aln / М.А. Дмитриева, В.Н. Лейцин // Изв. вузов. Физика. — 1999. — No3. — С. 57—62.

97. Лейцин В.Н., Дмитриева М.А., Колмакова Т.В., Кобраль И.В. Моделирование физико-химических процессов в реагирующих порошковых материалах // Известия высших учебных заведений. Физика. 2006. Т. 49. № 11. С. 43-48.
98. Гольдштик М.А. Процессы переноса в зернистом слое. – Новосибирск: Институт теплофизики СО АН СССР, 1984. – 164 с.
99. Калиткин Н. Н. Численные методы. — М. : Наука. Гл. ред. физико-математической литературы, 1978. — 512 с.
100. Нестеренко В.Ф. Импульсное нагружение гетерогенных материалов. – Новосибирск: Наука, Сиб. отд-ние, 1992. – 200с.
101. Мещеряков Ю.И. Об управлении физическими механизмами структурообразования при ударном нагружении материалов // Управление в физико-технических системах / Под ред. А.Л. Фрадкова. – СПб.: Наука, 2004. – С. 222-245.
102. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М.: Наука, 1987. – 502 с.
103. Гольдштейн Р.В., Ентов В.М. Качественные методы в механике сплошных сред. – М.: Наука, 1989. – 224 с.
104. Мартыненко О.Г., Павлюкевич Н.В. Тепло- и массоперенос в пористых средах // Инженерно-физический журнал. – 1998. – Т. 7, № 1. – С. 5– 18.
105. Щетинин В.Г. Ударное сжатие и разогрев пористых сред // Shock waves in condensed matter / Eds. by A.L. Birukov et al. - St-Peters-burg: High Pressure SIC, 1998. - P. 186-197.
106. Timokhin A.M., Knyazeva A.G. Modes of reaction front propagation in a coupled thermal and mechanical model of solid-phase combustion / Chemical Physics Reports. 1996. Т. 15. № 10. С. 1497-1514.
107. Tsai J.-C Gollub, J. P. Slowly sheared dense granular flows: Crystallization and nonunique final states // Phys. Rev. E 70, 031303 (2004).
108. В.И. Иванов Вероятностный механизм формирования блочных структур // Доклады академии наук, 2012, том 443, № 2, с. 176-180.

109. Придатко Ю.М., Королев Л.В., Готовцев В.М. Моделирование плотной упаковки частиц композитного материала // Вестник СГТУ. 2011. № 4 (62). Выпуск 4, С. 96-100.
110. Ходаков Г. С. Реология суспензий. Теория фазового течения и ее экспериментальное обоснование / Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева), 2003, т. XLVII, № 2. С. 33-44.
111. Ивенсен В.А. Феноменология спекания и некоторые вопросы теории. М.: Металлургия, 1985, 247 с.
112. Химические, диффузионные и реологические процессы в технологии порошковых материалов. / Скороход В.В., Солонин Ю.М., Уварова И.В.; Отв. ред. Федорченко И.М.; АН УССР. Ин-т проблем материаловедения им. И.Н. Францевича. – Киев: Наук. думка, 1990. – 248 с.
113. Лейцин В.Н., Пономарев С.В., Дмитриева М.А., Ивонин И.В., Тырышкин И.М. Моделирование процесса спекания изделий из низкотемпературной керамики, формируемых аддитивными технологиями //Физическая мезомеханика 19, 4, 2016.
114. Харитонов Н.П., Островский В.В. Термическая и термоокислительная деструкция полиорганосилоксанов //Ленинград: Наука Ленингр.отд-ние, 1982. 207с.
115. Зимина В.А., Смолин И.Ю. Анализ остаточных напряжений в многослойной высокотемпературной керамике // Известия вузов. Физика. 2022. Т. 65. № 3 (772). С. 146-153.
116. Чернышев Г.Н., Попов А.Л., Козинцев В.М., Пономарев И.И. Остаточные напряжения в деформируемых твердых телах. М.: Наука, 1996. - 240 с.
117. Witold Nowacki: Teoriasprężystości, Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1970.
118. Аппен А.А. Химия стекла. – Л.: Химия, 1974. – 352 с.
119. Власова С. Г. Основы химической технологии стекла : учеб. пособие / С. Г. Власова. – Екатеринбург : Изд-во Урал. ун-та, 2013. – 108 с.

120. Жуковский В.К., Гохман А.Р. Связь коэффициента линейного температурного расширения с остаточными напряжениями. Журнал технической физики, 2009, том 79, вып. 4, с. 90 – 96.

121. Самарский А.А. Математическое моделирование и вычислительный эксперимент. Вестник Академии наук СССР. 1979. № 5. С. 38., Горбунов-Посадов М.М. Расширяемые программы. Москва, 1999.

122. Jau-No Jean, Taran K. Gupta. Isothermal and nonisothermal sintering kinetics of glass-filled ceramics // J.Mater.Res., Vol. 7, No. 12, Dec 1992. P. 3342-3347.

123. Геологический словарь в двух томах. Том 2. Н – Я. Отв ред. Паффенгольц К.Н. 2-е издание, исправленное. — М.: Недра, 1978. — 456 с.

124. DuPont Microcircuit Materials // URL: <http://www.dupont.com/mcm> (дата обращения 15.06.2016).

125. Saito K. Use of Organic Materials for Ceramic-Modeling Process-Binder, Deffloculant, Plasticizer, Lubricant, Solvent, Protective Colloid-. // J. of Adhesion Society of Jpn. 1981. V. 17. N 3. pp. 104-113.

126. Kamehara N., Imanaka Y, and Niwa K., "Multilayer Ceramic Circuit Board with Copper Conductor"// Denshi Tokyo, No. 26, (1987), pp. 143- 148.

127. Tummala R.R. et al., "High performance glass-ceramic copper multilayer substrate with thin-film redistribution" // IBM J. Res. Develop., Vol. 36, No. 5 Sep. (1992), pp. 889-904.

128. James E Shelby. Introduction to Glass Science and Technology (RSC Paperbacks Series), Royal Society of Chemistry; 2nd edition (January 12, 2005), Alfred, NY 14802, USA.

129. Ходаков Г.С., Юдкин Ю.П. Седиментационный анализ высокодисперсных систем, М.: Химия, 1981. - 192 с.

130. ImageJ An open platform for scientific image analysis // URL: <https://imagej.net> (дата обращения 15.06.2016).

131. Гордополов Ю. А. Действие ударных волн на процессы и продукты самораспространяющегося высокотемпературного синтеза //

Самораспространяющийся высокотемпературный синтез: теория и практика. Черноголовка, 2001. С. 294—312.

132. Лейцин В. Н., Кобраль И. В., Дмитриева М. А. Исследование процессов динамического уплотнения реагирующих порошковых смесей типа Ti–C // Вестник Томского гос. ун-та: общенаучный периодический журнал: бюллетень оперативной научной информации. 2003. Июль. № 13. С. 23—27.

133. Шишкин В.А. Структурный механизм внутреннего трения и упругости концентрированных дисперсий жестких частиц // Структурная механика композиционных материалов. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1984.

Характеристики компонентов системы: Al_2O_3 – боросиликатное стекло –
полиорганосилоксан (справочные данные констант)

$\text{tpl}=973$ {температура плавления легкоплавкой фазы - стекла}
 $\text{droc}=0.15$ {производная, характеризующая падение плотности стекла с ростом температуры}
 $\text{mu}=3981.0$ {динамическая вязкость легкоплавкой фазы}
 $\text{e}=362.0\text{e}3$ {энергия для вязкости для сильных аморфных материалов $>80\%\text{SiO}_2$ }
 $\text{ro0}=4528.0$ {плотность тугоплавкой фазы кг/м^3 }
 $\text{siglass}=0.3$ {поверхностное натяжение расплава стекла}
 $\text{roint}=1050.0$ {плотность продукта - связующего}
 $\text{bt1}=72.651\text{e}3$ {теплота фазового перехода тугоплавкой фазы Дж/кг }
 $\text{tf1}=1355.0$ {температура фазового перехода тугоплавкой фазы}
 $\text{tintpl}=673.0$ {температура плавления тугоплавкой фазы - связующего}
 $\text{bt3}=200.0\text{e}6$; {теплота плавления тугоплавкой фазы Дж/кг - связующее}
 $\text{cint}=1632.0$ { Дж/кгК теплоемкость связующего - теплопроводность}
 $\text{mti}=101.96128\text{e}-3$ {молярная масса тугоплавкой фазы [кг/mol]}
 $\text{pmi}=0.01$ {минимальная пористость}
 $\text{es}=374.63\text{e}9$ {модуль Юнга тугоплавкой фазы}
 $\text{ec}=64.0\text{e}9$ {модуль Юнга легкоплавкой фазы}
 $\text{kps1}=0.27$ {к-т Пуассона тугоплавкой фазы}
 $\text{kps2}=0.2$ {к-т Пуассона легкоплавкой фазы}
 $\text{K_al}=\text{ec}/(3*(1-\text{kps2}))$; {модуль объемного сжатия для стекла}
 $\text{ats1}=5.9\text{e}-6$ {к-ты лин. расширения}
 $\text{ats2}=7.6\text{e}-6$;
 $\text{agti}=8.712\text{e}3$ {параметры Гюгонио тугоплавкой фазы}
 $\text{bgti}=0.715$;
 $\text{agAl}=3.095\text{e}3$ {параметры Гюгонио легкоплавкой фазы}
 $\text{bgAl}=1.281$;

$\epsilon_{\text{psti}}=0.01$ {предельная деформация тугоплавкой фазы}

$\epsilon_{\text{psal}}=0.02$ {предельная деформация легкоплавкой фазы}

$\text{tettaSiO}_2=10\text{e-}6; // 0.5\text{e-}6$; {коэффициент линейного расширения SiO_2 1/с 1/K}

{молярные массы компонентов стекла [кг/mol]}

$m_{\text{SiO}_2}=60.08430\text{e-}3$;

$m_{\text{B}_2\text{O}_3}=69.6202\text{e-}3$;

$m_{\text{Al}_2\text{O}_3}=101.96128\text{e-}3$;

$m_{\text{MgO}}=40.30440\text{e-}3$;

$m_{\text{CaO}}=56.0774\text{e-}3$;

$m_{\text{PbO}}=223.1994\text{e-}3$;

$m_{\text{Na}_2\text{O}}=61.97894\text{e-}3$;

$m_{\text{K}_2\text{O}}=94.1960\text{e-}3$;

$m_{\text{SO}_3}=80.0632\text{e-}3$;

$m_{\text{Fe}_2\text{O}_3}=159.6882\text{e-}3$;

$m_{\text{BaO}}=153.3264\text{e-}3$;

$m_{\text{ZnO}}=81.3794\text{e-}3$;

{Весовые доли окислов в составе стекла S82a - легкоплавкой фазы}

$d_{\text{SiO}_2}=0.8003\{1.0\}$;

$d_{\text{B}_2\text{O}_3}=0.1397\{0.0\}$;

$d_{\text{Al}_2\text{O}_3}=0.02\{0.0\}$;

$d_{\text{MgO}}=0.0$;

$d_{\text{CaO}}=0.0$;

$d_{\text{PbO}}=0.0$;

$d_{\text{Na}_2\text{O}}=0.04\{0.0\}$;

$d_{\text{K}_2\text{O}}=0.0$;

$d_{\text{SO}_3}=0.0$;

$d_{\text{Fe}_2\text{O}_3}=0.0$;

$d_{\text{BaO}}=0.0$;

$d_{\text{ZnO}}=0.0$;

{теплоты плавления компонентов стекла [кДж/моль]}

$btSiO_2=8.54;$
 $btB_2O_3=24.58;$
 $btAl_2O_3=113.0;$
 $btMgO=77.46;$
 $btCaO=75.36;$
 $btPbO=25.54;$
 $btNa_2O=29.73;$
 $btK_2O=28.47;$
 $btSO_3=5.61;$
 $btFe_2O_3=138.16; \{Fe_3O_4\}$
 $btZnO=70.0;$
 $btBaO=57.77;$

{плотности компонентов стекла [кг/м³]}

$roSiO_2=2651.0; \{\text{кварц}\}$
 $roB_2O_3=1844.0;$
 $roAl_2O_3=3970.0;$
 $roMgO=3650.0;$
 $roCaO=3370.0;$
 $roPbO=9530.0;$
 $roNa_2O=2805.0; \{Na_2O_2\}$
 $roK_2O=2320.0;$
 $roSO_3=2750.0;$
 $roFe_2O_3=5240.0;$
 $roZnO=5660.0;$
 $roBaO=5720.0;$

{Физические свойства компонентов при нормальных условиях}

{тугоплавкий компонент, керамика, Al_2O_3 }

$densti=3990.0 \{\text{плотность, кг/м}^3\}$
 $theconti=30 \{\text{теплопроводность, Вт/(м К)}\}$
 $theexpti=7.9e-6 \{\text{коэф. температурного расширения, 1/град}\}$

flexstrti=300.0 {изгибная прочность, Мпа}
{легкоплавкий компонент, стекло }
densal=2.65 {плотность, кг/м3}
theconal=1.0 {теплопроводность, Вт/(м К)}
theexpal=7.4e-6 {коэф. температурного расширения, 1/град}
flexstral=80.0 {изгибная прочность, Мпа}

Приложение 2.
Акт о внедрении
результатов кандидатской диссертации в учебный процесс.



МИНОБРНАУКИ РОССИИ

**Федеральное государственное автономное
образовательное учреждение
высшего образования
«Балтийский федеральный университет
имени Иммануила Канта»
(БФУ им. И. Канта)**

ул. А. Невского, 14, г. Калининград, 236016
тел.: (4012) 595-597, факс: (4012) 465-813
e-mail: post@kantiana.ru
http://www.kantiana.ru
ОКПО 02068255, ОГРН 1023901002949
ИНН 3906019856, КПП 390601001

№ _____
На _____ от _____

Утверждаю
Проректор по науке
БФУ им.И.Канта
Демин М.В.

« 2 » _____ 2023



АКТ О ВНЕДРЕНИИ
результатов кандидатской диссертации в учебный процесс

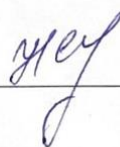
Мы, нижеподписавшиеся представители Балтийского государственного университета им. И.Канта, составили настоящий акт о том, что в учебный процесс при подготовке магистров по направлению 08.04.01 Строительство, программа «Современные строительные материалы и технологии», а также подготовке аспирантов по специальности 1.1.8 «Механика деформируемого твердого тела» внедрена методика способа обоснования технологических режимов получения композиционных материалов, получаемых методами механохимического синтеза и спекания; оценки анизотропии усадки и остаточных напряжений в матрице получаемого материала. Указанные методики и алгоритмы расчетов являются частью кандидатской диссертации А.О. Товпинца «Модель деформируемого многокомпонентного дисперсного тела с учетом механохимического взаимодействия и спекания компонентов»

Директор высшей школы физических
проблем и технологий

Руководитель
программ

образовательных

 И.В. Либерман

 Н.Х. Сагателян

Приложение 3.
Технический акт внедрения.



Утверждаю
Ген.директор Панькина А.В.

ТЕХНИЧЕСКИЙ АКТ ВНЕДРЕНИЯ

Мы, нижеподписавшиеся представители ООО «Профтехнологии» в лице генерального директора Панькиной А.В. главный технолог Мозолина Е.Е., главный инженер Пауков Ю.Н.. Составили настоящий акт о том, что разработанные в диссертационной работе А.О.Товпинца «Модель деформируемого многокомпонентного дисперсного тела с учетом механохимического взаимодействия и спекания компонентов» подходы к управлению структурой наполненных композиционных материалов внедрены в производственную практику нашей организации при проектировании строительных наполненных полидисперсных композитов.

02.10.2023

Ген.директор  А.В.Панькина

Главный технолог  Е.Е. Мозолина

Главный инженер  Ю.Н. Пауков

Лист 1 из 1

ООО «ПРОФТЕХНОЛОГИИ»
г. Калининград, ул. Суворова, 45 А
Телефон: +7(906)2377891, +7(906)2377892
e-mail: prof_tex@bk.ru prof_tex2@bk.ru
www.alit39.ru