

На правах рукописи

Товпинец Александр Олегович

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

Специальность 1.1.8. Механика деформируемого твердого тела

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Калининград – 2023

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

Научный руководитель:

Дмитриева Мария Александровна - доктор физико-математических наук, доцент

Официальные оппоненты:

ФИО - доктор физико-математических наук, профессор....

ФИО - доктор физико-математических наук, профессор....

Ведущая организация:

Федеральное государственное автономное образовательное учреждение ...

Защита состоится « ... » ... 2023 г. в 10 час. 00 мин. на заседании диссертационного совета
e-mail:

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ... и на официальном сайте

Материалы по защите диссертации размещены на официальном сайте

Автореферат разослан « ... » ... 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,
доктор физико-математических наук, профессор

ФИО

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. В настоящее время исследования в области получения современных структурных композиционных материалов методами механохимического синтеза и спекания являются перспективными и широко востребованными в России и за рубежом.

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

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

Степень разработанности темы исследования. Изучением процессов синтеза и спекания дисперсных материалов, особенностям механического поведения гетерогенных материалов, исследованиям свойств многокомпонентных материалов с позиций микромеханики композиционных материалов, занимались многие известные ученые, как А.Г. Мержанов, А.С. Штейнберг, Ю.А. Гордополов, В.В. Скороход, Р. Кристенсен, В.Ф. Нестеренко, Г.Д. Шермергов, Р. Беслер, Я. Абоуди, В.Э. Вильдеман, 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.

Развитию исследований в области механической активации и механохимии посвящены многие работы сибирских ученых. В работе В.В. Болдырева показана необходимость дальнейшего развития фундаментальных исследований в области механического воздействия на реакционную способность твёрдых тел.

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

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

До настоящего времени практически все исследования в области физики спекания были направлены на исследования способов получения материалов с уже известным набором конечных характеристик изделий. Остается открытым вопрос о способах управления процессами формирования структуры композита посредством направленного изменения характеристик режимов спекания, таких как, уплотнение, прогрев, выдержка, а так же исходных параметров спекаемых компактов – пористость, распределение концентраций компонентов, плотность упаковки и прочее. В научной литературе практически отсутствуют общие закономерности, позволяющие описывать влияния морфологии и дисперсности дисперсных 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 разработан подход компьютерного моделирования механохимических процессов в реагирующих порошковых материалах в условиях статического и динамического термо-механического воздействия, запуск которых и параметры макрокинетики определяются достигаемой степенью механоактивации в локальных микрообъемах смеси компонентов.

В представленной работе подход компьютерного моделирования развит для решения актуальных задач исследования поведения дискретных и континуальных деформируемых сред при

механических, тепловых и химических воздействиях; изучения определяющих факторов и режимов подготовки исходных многокомпонентных и полидисперсных механохимически реагирующих компактов; прогнозирования структурного состояния, оценки усадки и физико-механических характеристик деформируемых многокомпонентных тел на всех этапах получения в процессе механохимического синтеза и спекания исходных дисперсных компонентов.

Цель работы. Развитие модели деформируемого многокомпонентного механохимически реагирующего тела, которая позволит: решить связанные задачи низкотемпературного спекания: оценить структуру, эффективные характеристики низкотемпературной керамики (ЛТСС – для микроэлектроники) и выявлять новые закономерности между структурой, усадкой, остаточными локальными напряжениями, эффективными характеристиками получаемого материала от условий формирования исходных компактов с учетом деструкции связующего; провести исследования процессов локальной потери устойчивости в ударно-нагруженных тугоплавких соединениях типа Zr-B; а так же выявить особенности механической активации в слоистых материалах типа тефлон-аллюминий.

Задачи исследования:

1. Исследование условий реализации связанных физико-механических процессов в смешанных 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 закономерности формирования структуры совместноспекаемого низкотемпературного керамического материала (ЛТСС – для микроэлектроники) с учетом деструкции связующего, деформирования и остаточных напряжений с целью получения возможности прогнозирования режимов спекания конечного продукта с необходимым набором свойств и требуемой структурой.

4. Исследование локальной потери устойчивости в уплотняемом механохимически реагирующем дисперсном теле типа Zr-B методами компьютерного моделирования.

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

Научная новизна. В настоящей диссертационной работе впервые:

- Развита комплексный подход исследования влияния исходных характеристик многокомпонентных механохимически реагирующих полидисперсных компактов на физико-механические характеристики деформируемых тел, изменяемых в процессе механохимического синтеза и спекания компонентов, определяемых, в свою очередь, достижимой структурой пор и

степенью усадки, кинетикой уплотнения, фазовыми переходами и перераспределением концентраций дисперсных компонентов.

- Исследована возможность локальной потери устойчивости процессов деформирования механохимически реагирующего дисперсного тела типа Zr-B за счет смены агрегатного состояния компакта вследствие экзотермических процессов с уточнением вязкости материала по модели Ходакова.

- Исследованы процессы динамического деформирования и механоактивации реагирующих слоистых тел типа тефлон-алюминий с учетом модального анализа собственных частот отдельных слоев.

- Разработан подход моделирования процесса термодеструкции связующего исходного компакта, позволяющего оценить термокинетические характеристики процесса термодеструкции и корректировать исходные концентрации компонентов и пор, учитывая возгонку продуктов термодеструкции и образование тугоплавкого кристаллического остатка.

- Исследованы механизмы формирования исходной многоуровневой структуры взаимодействующих частиц отдельных фракций (по размеру) тугоплавких компонентов низкотемпературной совместносжигаемой керамики (ЛТСС), определяющие процессы усадки и структуру пор.

- Разработан механизм управления минимальной пористостью спечённого низкотемпературного керамического тела на разных уровнях иерархической структуры для полидисперсных составов исходных тугоплавких компонентов.

- Развита способ оценки остаточных напряжений в матрице получаемого композиционного материала, определяемых коэффициентами термического расширения матрицы композиционного материала и его тугоплавких включений.

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 широком диапазоне температур и динамического нагружения, а так же развитием теоретического подхода обоснования технологических режимов получения новых низкотемпературных совместносжигаемых композиционных материалов (ЛТСС – для микроэлектроники) методами механохимического синтеза и спекания.

Практическая значимость диссертационной работы заключается в том, что на основе результатов, полученных в ходе исследования, могут быть сделаны рекомендации по управлению процессами формирования структуры композита посредством направленного изменения характеристик режимов химических превращений и спекания, таких как, уплотнение, прогрев, вы-

держка, а так же параметров исходных порошковых компактов – пористость, распределение концентраций компонентов и их фракционного состава, плотность упаковки и прочее.

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

Положения, выносимые на защиту:

1. Модель деформируемого многокомпонентного и полидисперсного тела, уплотняющегося в процессах механохимических превращений и низкотемпературного спекания исходных компонентов в условиях стационарных и динамических термомеханических нагрузений.
2. Подход компьютерного моделирования связанных процессов механохимического синтеза и спекания деформируемых многокомпонентных дисперсных тел.
3. Метод оценки остаточных напряжений в матрице спечённого компакта низкотемпературной керамики с учетом тугоплавких продуктов термодеструкции связующего.
4. Комплекс определяющих факторов формирования структуры и свойств низкотемпературной керамики.
5. Подход, позволяющий исследовать возможность потери устойчивости локальных процессов деформирования механохимически реагирующего дисперсного тела типа Zr-B в процессе динамического воздействия с уточнением эффективной вязкости материала по модели Ходакова.
6. Способ оценки степени механоактивации реагирующих слоистых тел типа тефлон-алюминий при динамическом нагружении с учетом модального анализа собственных частот отдельных слоев.

Степень достоверности результатов. Достоверность результатов подтверждена решением задач, согласованных с условиями известных экспериментальных работ, а также совпадением с результатами проведенных лабораторных исследований. К задачам, согласованным с условиями известных экспериментальных работ Гордополова Ю.А., Трофимова В.С., Мержанова А.Г. и Денисаева А.А., Штейнберга А.С., Берлина А.А.

Проверка адекватности развитой модели деформируемого многокомпонентного дисперсного тела и изучаемого объекта достигается путем решения тестовых задач, имеющих аналитическое решение или задач, согласованных с известными экспериментами; проведения численных экспериментов по оценке сеточной сходимости; проведения лабораторных экспериментов с натурными образцами исследуемого объекта.

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

Публикации. Результаты работы опубликованы в 16 работах, из них 6 - в рецензируемых журналах, включенных в перечень ВАК и изданиях, индексируемых в базах научного цитирования Web of Science и Scopus; получено 1 свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ.

Личный вклад автора. Проработка литературы по теме диссертации и участие в обсуждении планов вычислительных и экспериментальных исследований. Разработка подхода и схемы моделирования для проведения вычислительных исследований. Обработка результатов вычислительных экспериментов. Участие в обсуждении полученных результатов, оформление и подготовка их к публикации.

Соответствие паспорту заявленной специальности. Тема и содержание диссертационной работы соответствует формуле специальности 1.1.8. «Механика деформируемого твердого тела» в части пункта 4 – «Механика композиционных материалов и конструкций, механика интеллектуальных материалов», в части пункта 5 – «Мезомеханика многоуровневых сред со структурой», в части пункта 6 – «Микромеханика, наномеханика, механика дискретных сред», в части пункта 7 – «Механохимия, теория структурных и фазовых переходов в твердых телах», в части пункта 9 – «Устойчивость процессов деформирования», и в части пункта 11 – «Математическое моделирование поведения дискретных и континуальных деформируемых сред при механических, тепловых, электромагнитных, химических, гравитационных, радиационных и прочих воздействиях».

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

Объем и структура диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 3 разделов, заключения и списка литературы. Работа изложена на 144 страницах машинописного текста, включая 42 рисунка и 11 таблиц, список литературы представлен 141 источником.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

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

Первая глава диссертации посвящена анализу современного состояния исследований условий реализации связанных физико-механических процессов в смесевых механохимически реагирующих и/или спекаемых дискретных многокомпонентных деформируемых телах. Показано, что для развития механики реагирующих и/или спекаемых порошковых материалов требуется развитие и разработка математических моделей и компьютерного моделирования применительно к решению связанных задач механики деформируемого твердого тела. Обоснованы: развитие

модели механохимических процессов в динамически нагруженных дисперсных материалах, способных к экзотермическим химическим превращениям и спеканию компонентов; исследование способов управления процессами формирования структуры низкотемпературного композиционного материала посредством направленного изменения характеристик режимов спекания, таких как, уплотнение, прогрев, выдержка, а так же исходных параметров спекаемых образцов – пористость, распределение концентраций компонентов, плотность упаковки и прочих; определение достоверности проводимых исследований возможно решением тестовых задач, имеющих аналитическое решение, задач, согласованных с известными экспериментами, оценкой сеточной сходимости вычислительной схемы, а так же лабораторными экспериментами с реальным материалом.

Во второй главе содержится постановка физико-математической задачи механохимического синтеза и спекания многокомпонентного деформируемого тела. Базовая модель физико-химических процессов в реагирующих дисперсных смесях была доработана новыми модулями расчета – для учета возможности образования твердофазного каркаса на различных иерархических уровнях и спекания частиц компонентов; прогнозирования структурного состояния, оценки усадки и физико-механических характеристик деформируемых многокомпонентных тел на всех этапах получения в процессе механохимического синтеза и спекания исходных дисперсных компонентов; оценки устойчивости процессов деформирования дисперсных тел, определяющих механохимические превращения; условий запуска механохимических превращений в слоистых материалах с привлечением расчетов определяющих характеристик в ANSYS. Получено уравнение для локальной оценки остаточных напряжений в матрице спеченного тела. Разработан алгоритм решения связанных многопараметрических задач механохимического синтеза и спекания и построена схема реализации разработанного алгоритма.

В третьей главе представлены результаты исследований в рамках поставленных задач.

- **Проведены исследования устойчивости процессов деформирования механохимически реагирующего дисперсного тела типа Zr-B для верификации модели.**

При достижении температур, близких к температурам плавления тугоплавких компонентов, твердофазный каркас дисперсного компакта престаёт сопротивляться большим сдвиговым нагрузкам. Для верификации модели исследовались механизмы уплотнения дисперсной системы типа Zr-B в процессе динамического механохимического синтеза, немонотонный характер зависимости которого наблюдался экспериментально.

- **Исследованы условия инициирования механохимических превращений при динамическом нагружении слоистых материалов типа тефлон-алюминий.**

Модель дисперсного тела адаптирована для слоистых материалов заданием ступенчатого распределения концентраций по длине представительного объема.

Моделируемый образец представлял собой набор поочередно чередующихся фольг Tf (тефлон) и Al, с задаваемой пористостью между слоями, подвергаемый динамическому нагружению. В проведенных исследованиях учитывались собственные частоты волн Релея элементов структуры моделируемого образца. Рассматривался критерий наступления нестационарных режимов ударного уплотнения и запуска химических превращений.

Для проведения частотного анализа использовался пакет ANSYS, позволяющий получить дискретный набор собственных частот волн Релея для каждого материала исследуемого образца. Далее эти наборы собственных частот каждого материала передавались в основную программу расчета.

Размеры фрагментов, образованных вследствие разрушения, оцениваются из баланса энергии и определяются дискретным набором собственных частот. Возможность разрушения исследуется в объеме, нагруженном динамическим импульсом. В таблице 1 представлены возможные линейные размеры фрагментов слоев a_i для исходной пористости 40% и различных амплитуд ударного нагружения моделируемого образца P , полученные в результате вычислительного эксперимента. Из представленных результатов видно, что с ростом амплитуды ударного импульса возможный линейный размер фрагментов слоев уменьшается.

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

Результаты вычислительных экспериментов согласуются с экспериментальными данными исследований кинетики физико-химических процессов из работ А.А. Денисаева, А.С. Штейнберга, А.А. Берлина и подтвер-

ждают достоверность применимости модели для исследования условий запуска механохимических превращений в слоистых материалах.

- **Модель применена для численного моделирования процессов спекания в деформируемых многокомпонентных дисперсных телах LTCC с учетом термодеструкции связующего и остаточных локальных напряжений в матрице.**

В роли легкоплавкого компонента, формирующего матрицу композита, в составе низкотемпературной совместносжигаемой керамики LTCC рассмотрено боросиликатное стекло.

Таблица 1 - Возможные линейные размеры фрагментов слоев после разрушения.

P (ГПа)	a_{Tf} (мм)	a_{Al} (мм)
0,2	9.76	0,49
0,6	9.6	0,48
1,3	9.55	0,45
2,2	9.54	0,43
3,2	8.99	0,43
4,3	8.73	0,43
5,6	8.62	0,42
6,9	8.19	0,39
8,3	7.98	0,38
9,9	7.67	0,35
11,5	6.59	0,32
13,2	6.57	0,32
15,0	6.53	0,31

Эффективные характеристики спеченной керамики определяются макроскопической структурой исходного (green) компакта, распределением в нем компонентов и пор, неоднородностью концентраций, фазового и фракционного состава исходных компонентов. Каждый исходный слой формируется шликерным литьем с последующей просушкой и термодеструкцией связующего с образованием газофазных продуктов распада и кристаллического остатка. Это приводит к образованию добавочной пористости и увеличению концентрации твердых компонентов.

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

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

Получено выражение для оценки локальных остаточных напряжений в матрице спеченного тела:

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

где $K_f(T)$ – температурная зависимость упругого объемного модуля матрицы спекаемой керамики (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.

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

Как видно из полученных результатов (таблица 2), для

Таблица 2 - Осредненные остаточные напряжения.

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

различных составов исходных компонентов возможно появление как растягивающих, так и сжимающих значений остаточных напряжений в матрице спеченной керамики. Значения коэф-

фициента термического расширения матрицы композита можно изменять, варьируя химический состав стекла.

На рисунке 1 представлены распределения объемных концентраций компонентов смеси по толщине моделируемого спеченного образца при разных массовых составах компонентов в исходном компакте: *a)* $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ – 40 масс.%, боросиликатное стекло – 40 масс.%, полиорганосилоксан (связующее) – 20 масс.%; *b)* $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$ – 30 масс.%, боросиликатное стекло – 50 масс.%, полиорганосилоксан (связующее) – 20 масс.%.

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

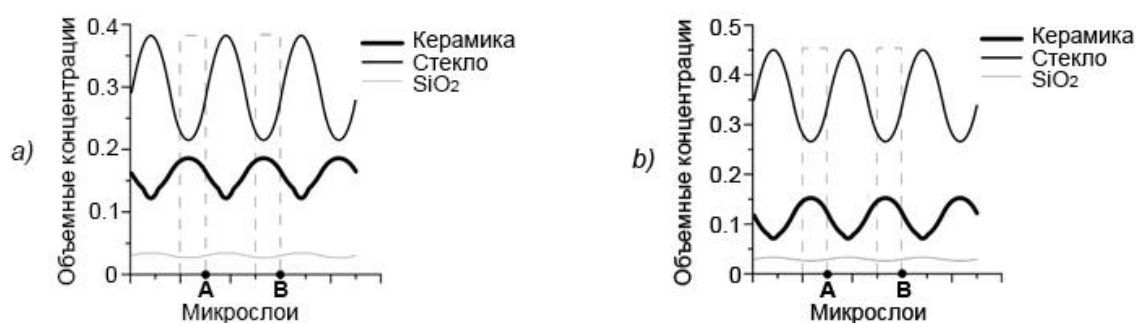


Рисунок 1 - Распределение объемных концентраций компонентов.

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

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

Наличие значительных растягивающих напряжений, превышающих предел прочности в межслойных интерфейсах (областях, ограниченных тонкими линиями) способно вызвать появление дефектов и трещин в матрице моделируемого тела. Изменением соотношения массовых долей исходных компонентов можно существенно

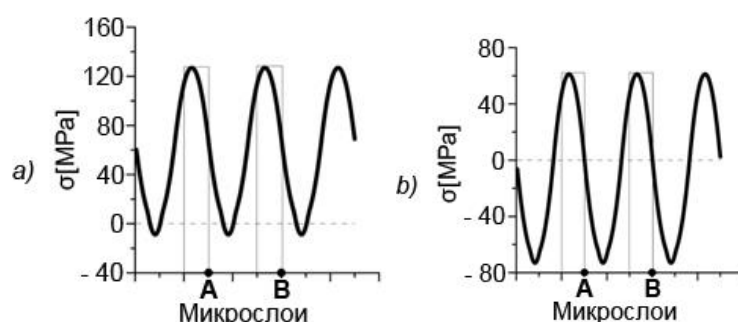


Рисунок 2 – Распределение локальных остаточных напряжений.

изменять величины остаточных напряжений и добиваться выполнения критериев прочности. Для состава *b)* величины растягивающих напряжений в межслойном интерфейсе оказываются практически в 2 раза меньшими, чем для состава *a)*. Кроме того, в керамике, спеченной из со-

става *b)* прогнозируются значительные локальные сжимающих напряжения, которые, в свою очередь, могут препятствовать развитию дефектов.

• Проведены исследования возможности формирования каркаса частиц тугоплавких компонентов на разных иерархических уровнях и влияние этих процессов на структуру и эффективные свойства спекаемой керамики.

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

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

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

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

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



Рисунок 3 - Структура исходного тела и прогноз минимальной пористости.

На рисунке 3 представлены результаты вычислительных экспериментов. Для всех случаев смесевых составов распределения концентраций исходных компонентов совпадают. Прогноз минимальной пористости спеченных материалов показана линиями P_{\min} а), P_{\min} б) и P_{\min} в), для составов а), б) и в) соответственно.

Прогноз структуры спеченных модельных составов а), б) и в) приведен на рисунках 4 а), б) и в) соответственно.

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

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

При использовании распределений по размерам частиц тугоплавких компонентов преимущественно крупных и средних фракций, удовлетворяющих условию ограничения на размер частиц отдельных фракций смеси, для составов исходных компактов обеспечивается наибольшая возможность получения низкопористой керамики.

• Произведен расчет физико-механических свойств и усадки ЛТСС при спекании.

Для модельных составов а), б) и в), исходная структура которых представлена на рисунке 3, в качестве тугоплавкого компонента рассмотрен $\alpha\text{Al}_2\text{O}_3$, оценки эффективных физических характеристик приведены в таблице 4. Локальные эффективные значения плотности, коэффициента теплопроводности, коэффициента температурного расширения, изгибной прочности оценивались по известным смесевым законам. Степен объемной усадки в различных мезообъе-

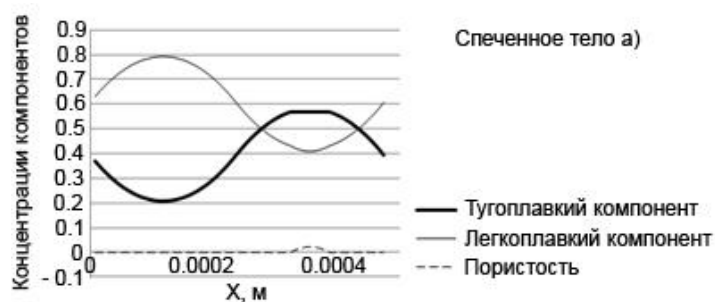


Рисунок 4 а) - Структура спеченного тела.

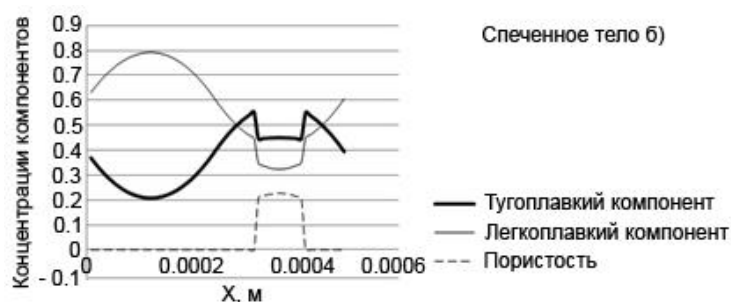


Рисунок 4 б) - Структура спеченного тела.

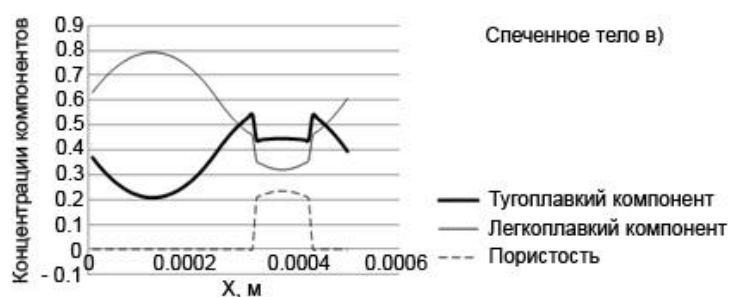


Рисунок 4 в) - Структура спеченного тела.

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

Таблица 4 - Характеристики спеченной керамики.

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

Результаты проведенных исследований по оценке эффективных свойств модельных образцов подтвердили полученный ранее результат: в формировании структуры спеченной низкотемпературной керамики решающий вклад вносит возможность формирования тугоплавкого каркаса одним из фракционных составов тугоплавких компонентов смеси.

- **Проведены лабораторные исследования структуры спеченных образцов**

Образцы низкотемпературной керамики подготовлены Ивоным И.В., Пономаревым С.В., Полюшко В.А.

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

Структурные исследования спеченного образца низкотемпературной керамики проводились с применением рентгеновского компьютерного томографа марки YXLON Y.Cheetah с максимальным разрешением съемки до 2 μm .

Исследовалась структура отдельного слоя образца спеченной керамики. На рисунке 5 показаны результаты математического 3D восстановления полученного набора рентгеновских изображений образца. Более светлые тона на шкале градиента серости определяют материал с наибольшим поглощением рентгеновского излучения и характеризуют частицы тугоплавкого компонента образца.

Исследуемые сечения образца взаимно перпендикулярны друг другу и отмечены плоскостями на объемной модели образца на рисунке 5, в его правой нижней части. В поперечном сечении слоя образца (левое нижнее изображение) заметна значительная неоднородность как фракционного состава частиц тугоплавкого компонента, так и концентраций всех компонентов.

В верхней области слоя керамики, на левой верхней части рисунка 5, преобладает ультра мелкодисперсная фракция тугоплавкого компонента с низкой насыпной плотностью. Это вызвало формирование высокопористой структуры по кромке спеченного слоя образца керамики.

Структура исследуемого лабораторного образца низкотемпературной керамики не отвечает теоретическим условиям формирования плотной упаковки; для смеси, использованной для изготовления лабораторных образцов, формирование каркаса тугоплавких частиц в спеченном образце не произошло. Структура спеченного лабораторного образца согласуется с теоретическими исследованиями структуры модельного компакта, представленного на рисунках 4 б), в).

Полученные результаты проведенных лабораторных исследований полностью подтвердили данные теоретического прогноза, полученного в результате вычислительных экспериментов компьютерного моделирования.

ВЫВОДЫ

1. Разработана модель смесового многокомпонентного полидисперсного механохимически реагирующего спекаемого деформируемого тела, уплотняемого в условиях стационарного и динамического термомеханического воздействия. Построенная модель позволяет проводить описание состояния твердого деформированного дисперсного тела с компонентами, способными к механохимическим превращениям и спеканию, в широком диапазоне температур и динамического нагружения, а так же обоснование технологических режимов получения новых низ-

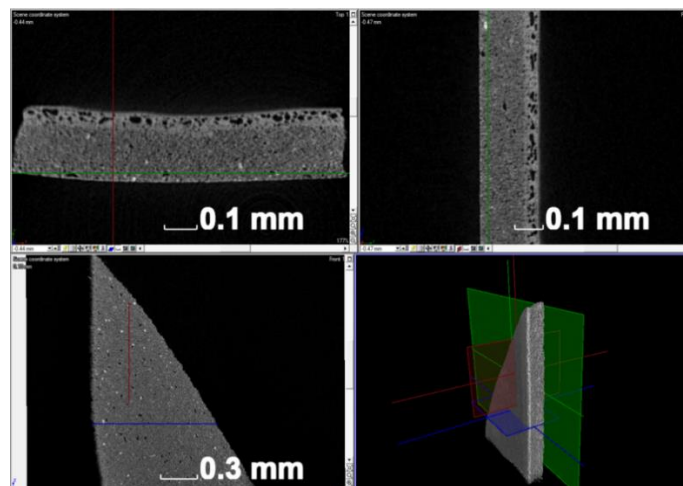


Рисунок 5 - 3D модель образца керамики и ее взаимно перпендикулярные сечения.

котемпературных совместносжигаемых композиционных материалов (ЛТСС – для микроэлектроники) методами механохимического синтеза и спекания. Модель учитывает возможность фазовых переходов компонентов, механическую активацию и химические превращения реагирующих компонентов, процессы тепло и массопереноса, усадки, спекания компонентов, формирования каркаса отдельных фракций взаимодействующих частиц тугоплавких компонентов на различных структурных уровнях, возможность смены режима уплотнения.

2. Развита методика компьютерного моделирования, позволяющая исследовать определяющие факторы процессов механохимического синтеза и спекания деформируемых многокомпонентных дисперсных тел. Развита методика позволяет моделировать процессы термической деструкции связующего и удаления летучих продуктов распада, а так же исследовать определяющие факторы и режимы подготовки исходных компактов сжигаемой низкотемпературной керамики, прогнозировать структуру и пористость механохимически реагирующего деформируемого тела в процессе синтеза и спекания для получения оценок усадки, механических и физических свойств тела.

3. Развита методика оценки остаточных напряжений в матрице спекённого компакта ЛТСС с учетом тугоплавких продуктов термодеструкции связующего. Для различных составов исходных компонентов возможно появление как растягивающих, так и сжимающих значений остаточных напряжений в матрице спекённой керамики. Наличие значительных растягивающих напряжений, превышающих предел прочности, способно вызвать появление дефектов и трещин в матрице. Управляя соотношения массовых долей исходных компонентов можно существенно изменять величины остаточных напряжений и добиваться выполнения критериев прочности.

4. Показано, что в формирование структуры спекённой ЛТСС решающий вклад вносит возможность формирования тугоплавкого каркаса какой-либо фракции тугоплавких керамических компонентов смеси, а характер распределения зон с образовавшимся каркасом тугоплавких частиц определяются параметрами исходной дисперсии. Развита методика исследования позволяет предложить способ оценки степени и анизотропии усадки многослойного материала.

5. Развита методика оценки возможности потери устойчивости локальных процессов деформирования механохимически реагирующего дисперсного тела типа Zr-B в процессе динамического воздействия, за счет смены агрегатного состояния компакта вследствие экзотермических процессов с уточнением эффективной вязкости материала по модели Ходакова.

6. Показано, что повышение скорости нагружения реагирующих слоистых тел типа тефлон-алюминий приводит к увеличению диапазона собственных частот, в котором возможно разрушение слоев моделируемой структуры в резонансном режиме, обеспечивающее механическую активацию компонентов до уровня запуска химических превращений.

Основные публикации по теме диссертации опубликованы в работах:

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

1. **Товпинетс А.О.**, Leitsin V.N., Dmitrieva M.A., Puzatova A.V. (2023). Computer Simulation of Related Problems of Sintering Low-Temperature Ceramics. In: Orlov, M.Y., Visakh P. M. (eds) Behavior of Materials under Impact, Explosion, High Pressures and Dynamic Strain Rates. Advanced Structured Materials, vol 176. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-031-17073-7_15
2. **Товпинетс А.О.**, Leytsin V.N., Dmitrieva M.A. Computer simulation of low-temperature composites sintering processes for additive technologies // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Сер. "International Conference "Modern Technologies and Materials of New Generations"" 2018. С. 012001.
3. **Товпинетс А.О.**, Leitsin V.N., Dmitrieva M.A., Narikovich A.S., Ivonin I.V., Ponomarev S.V., Polyushko V.A. Determining factors in the formation of low-temperature ceramics structure // Physical Mesomechanics. 2018. Т. 21. № 6. С. 529-537.
4. **Товпинетс А.О.**, 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.
5. **Товпинетс А.О.**, Leytsin, V.N., Dmitrieva, M.A., Ivonin, I.V., Ponomarev, S.V. Analysis of the low temperature ceramics structure with consideration for polydispersity of initial refractory components // AIP Conference Proceedings. Proceedings of the International Conference on Advanced Materials with Hierarchical Structure for New Technologies and Reliable Structures 2016. С. 020132.
6. **Товпинетс А.О.**, Лейцин В.Н., Жуков Е.В., Дмитриева М.А. Моделирование процессов уплотнения реагирующей порошковой смеси Zr-B // Вестник Российского государственного университета им. И. Канта. Калининград. 2010. № 10. С. 51-55.

Свидетельство:

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

Прочие публикации по теме диссертации:

1. **Товпинетс А.О.**, Leitsin V.N., Dmitrieva M.A. Computer simulation of the synthesis of medical composite materials with the required structural-mechanical characteristics // International Workshop, VIII Всероссийская научно-практическая конференции с международным участием, посвященной 50-летию основания института химии нефти. Томск. 2019. С. 18.

2. **Товпинец А.О.**, Лейцин В.Н., Дмитриева М.А., Пономарев С.В. Прогнозирование структурно-механических характеристик и остаточных напряжений в матрице низкотемпературных композиционных материалов // Актуальные проблемы современной механики сплошных сред и небесной механики - 2017. международная молодежная научная конференция. Томск. 2018. С. 158-161.
3. **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.
4. **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.
5. **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.
6. **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.
7. **А. 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.
8. **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.
9. **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.