

УДК 666.3-186, 666.3.015.4

Определяющие факторы формирования структуры низкотемпературной керамики

В.Н. Лейцин¹, М.А. Дмитриева¹, И.В. Ивонин², С.В. Пономарев²,
В.А. Полюшко², А.О. Товпинец¹, А.С. Нарикович¹

¹ Балтийский федеральный университет им. И. Канта, Калининград, 236016, Россия

² Национальный исследовательский Томский государственный университет, Томск, 634050, Россия

С позиций микромеханики гетерогенных сред развит подход компьютерного моделирования процесса спекания низкотемпературной керамики. Учтена возможность формирования каркаса тугоплавкого компонента на различных структурных уровнях, определяемых размерами фракций частиц. В отдельных мезообъемах спекаемого слоя образование каркаса взаимодействующих частиц тугоплавких компонентов вызывает формирование поровой структуры, а неоднородное по толщине слоя смеси распределение пор в исходном компакте определяет анизотропию усадки спекаемой керамики. Получены условия формирования каркаса тугоплавких компонентов на различных уровнях структуры. В лабораторных условиях получен исходный блок слоев смеси тугоплавких и легкоплавких компонентов и связующего и синтезирован образец низкотемпературной керамики. Структура отдельного слоя спеченной керамики исследована на рентгеновском томографе. Достоверность результатов моделирования процесса спекания, учитывающего влияние неоднородностей концентраций компонентов и фракционного состава исходной смеси на характеристики низкотемпературной керамики, подтверждена экспериментально.

Ключевые слова: низкотемпературная керамика, компьютерное моделирование, аддитивные технологии, процессы спекания

Determining factors in the formation of low-temperature ceramics structure

V.N. Leitsin¹, M.A. Dmitrieva¹, I.V. Ivonin², S.V. Ponomarev²,
V.A. Polyushko², A.O. Tovpinets¹, and A.S. Narikovich¹

¹ Immanuel Kant Baltic Federal University, Kaliningrad, 236016, Russia

² Tomsk State University, Tomsk, 634050, Russia

A computer simulation approach to the sintering of low-temperature ceramics has been developed within the framework of the micromechanics of heterogeneous media. It is taken into account that the matrix of the refractory component can be formed at different structural levels determined by the particle fraction size. The formation of the matrix of interacting refractory particles in individual sintered layer mesovolumes causes pore structure formation, and the inhomogeneous pore distribution through the mixture layer thickness in the initial compact determines the shrinkage anisotropy of the sintered ceramics. The conditions are determined in which the matrix of refractory components is formed at different structural levels. An initial block of layers of a mixture of refractory and low-melting components, and a binder was obtained in the laboratory. Low-temperature ceramics samples were synthesized. The structure of a separate layer of the sintered ceramics was examined by X-ray tomography. Experiments were conducted to confirm the reliability of the sintering simulation results obtained with taking into account the effect of heterogeneous component distribution, and the fractional composition of the initial mixture on the properties of low-temperature ceramics.

Keywords: low-temperature ceramics, computer simulation, additive technologies, sintering processes

1. Введение

Развитие аддитивных технологий производства элементов конструкций, формируемых послойным наращиванием материала с последующим спеканием, требует разработки моделей дисперсных сред и методов прогноза структуры на всех технологических этапах. В низкотемпературной керамике консолидация мате-

риала обеспечивается наличием в исходной смеси легкоплавких компонентов, образующих матрицу при температуре, не превышающей температуры плавления или деструкции (диссоциации) тугоплавких компонентов исходной дисперсии. Исходные компакты низкотемпературной керамики в рамках аддитивных технологий формируются из слоев материала, в которых неоднород-

ность размеров частиц и плотностей их укладки является технологическим параметром формирования слоев после удаления связующего. К этой неоднородности следует добавить неоднородность сопряжения различных слоев и формирование межслойных интерфейсов. Адекватная модельная структура исходного компакта должна отражать общую неоднородность концентраций и размеров порошковых компонентов и пор в исходных слоях и в межслойных интерфейсах. С позиций микромеханики сред со структурой гетерогенному материалу можно поставить в соответствие эффективную среду с периодической макроструктурой при выполнении естественных статистических ограничений усреднения. Процесс спекания [1] сопровождается и ограничивается возможностью уменьшения свободных границ частиц исходных компонентов и относительного объема пор. Возможность формирования плотной упаковки взаимодействующих частиц крупнодисперсных фракций тугоплавких компонентов, в которой каждая частица имеет некоторое число контактов с соседними тугоплавкими частицами, является одним из определяющих факторов формирования поровой структуры материала. На разных структурных уровнях, определяемых размерами фракции, плотные упаковки формируют некоторый каркас спекаемого тела, обеспечивающий прочность и устойчивость структуры, но с момента его окончательного формирования ограничивающий дальнейшую консолидацию дисперсии внутри каркаса. Неоднородность распределения концентраций и дисперсного состава тугоплавких компонентов по толщине спекаемого слоя определяет неоднородность структуры спеченной керамики и анизотропию усадки.

В работах [2–7] исследуются методы моделирования процессов упаковки в указанный объем сферических и иных гладких частиц разных размеров, выполнена оценка фракционного состава полидисперсных частиц, обеспечивающих достижение максимальной плотности. Результаты теоретических исследований [7] свидетельствуют о том, что увеличение числа фракций более 3 не приводит к повышению степени наполнения смеси. Монодисперсным материалом или отдельной фракцией с размером d_i можно считать дисперсию, характеризующую разбросом диаметров частиц $\pm 5\%$. В этом случае формирование «кристаллической» макроструктуры упаковки частиц наблюдается только после многочасового воздействия [8].

В модели Ходакова [9] заложена возможность учета доли легкоплавкого компонента, окклюдированного внутри агрегатов тугоплавких компонентов, и учета доли компонентов, присоединенных к поверхности тугоплавких частиц. В случае полимодального распределения тугоплавких частиц по размерам, частицы более мелкой фракции «вытесняют» окклюдированную долю легкоплавкого компонента и уменьшают эффективную вязкость дисперсии. Фактическое объемное содержание

твердой фазы с учетом присоединенного объема части дисперсионной среды определяется выражением

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

где Γ_m — поглощение (связывание) дисперсионной среды единицей массы 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.

Будем считать, что частицы крупнодисперсных фракций тугоплавких компонентов имеют округлую форму и для них применимы результаты [4–7]. Плотная упаковка смеси полидисперсных частиц возможна, если отношение размеров отдельных фракций порошковых частиц удовлетворяет отношению

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

в этом случае частицы фракции d_{i-1} при уплотнении спекаемой керамики располагаются между частицами крупной, не создавая стесненные условия упаковки.

Рассмотрим полидисперсный состав тугоплавких компонентов, составленный из трех крупнодисперсных фракций частиц $d_{\max}$, d_{midi} , $d_{\min}$, способных формировать каркас спекаемого тела, с объемными долями $D_{\max}$, D_{midi} , $D_{\min}$ соответственно. При этом три крупнодисперсные микрогетерогенные фракции исходных порошковых тугоплавких компонентов различаются размерами $d_{\max} > d_{\text{midi}} > d_{\min}$ и отнесены к «крупным» частицам по способности формировать силовой каркас взаимодействующих частиц. Будем считать, что в смеси исходных компонентов ультрамикрогетерогенные тугоплавкие компоненты фракции d_{nano} фактически присоединяются к дисперсионной среде, формируя и модифицируя ее характеристики.

Для смеси тугоплавких частиц трех фракций $d_{\max} > d_{\text{midi}} > d_{\min}$ условие достижения плотной упаковки может быть сформулировано следующим образом: уменьшение пористости исходного тела в процессе спекания возможно до достижения объемной концентрацией рассматриваемой доли крупных частиц тугоплавкого компонента смеси некоторого предельного значения Tl .

Для заданных распределений объемных концентраций компонентов исходной смеси по толщине слоя можно оценить локальные значения исходной пористости, достаточной для достижения плотной упаковки частиц рассматриваемой фракции. В локальных микрообъемах спекаемого компакта разница между значением исходной пористости и пористости, необходимой для достижения плотной упаковки, определит предельное минимальное значение пористости.

Для каждой i -й фракции частиц тугоплавких компонентов значение $Tl = Tl_i$ можно оценить через значения средней насыпной плотности используемых фракций порошков тугоплавких компонентов, определяемой

главным образом формой частиц рассматриваемой фракции.

2. Возможность формирования каркаса частиц крупной фракции $d_{\max}$ тугоплавкого компонента

При спекании локальные объемные концентрации компонентов смеси растут из-за уменьшения пористости. Тугоплавкие частицы крупной фракции вступают в механический контакт, если текущее значение концентрации доли частиц тугоплавкого компонента смеси максимального размера в процессе спекания достигнет величины предельной объемной концентрации $Pl_{\max}$. В каждом локальном сечении спекаемого тела можно оценить значение минимального относительного объема пор, обеспечивающего рост до предельного значения концентрации крупных частиц:

$$C_{p1} = 1 - \frac{D_{\max} C_{\text{refr}}}{Pl_{\max}}. \quad (2)$$

При уменьшении пористости на величину C_{p1} крупные частицы образуют макрокаркас, препятствующий дальнейшему уменьшению пористости. Если эта величина меньше локальной объемной концентрации пор C_{pore} исходного тела, то можно оценить значение локальной минимальной пористости

$$P_{\min 1} = C_{\text{pore}} - C_{p1}. \quad (3)$$

Если в локальном сечении исходная пористость меньше C_{p1} , то каркас крупных частиц не формируется и нужно оценить перспективу формирования каркаса керамических частиц средних размеров — мезокаркаса.

3. Возможность формирования каркасов частиц фракций тугоплавкого компонента d_{midi} и $d_{\min}$

Если для фракции d_{midi} тугоплавких частиц выполняется условие возможности механического контакта, то его можно рассматривать как условие формирования некоторого мезокаркаса, ограничивающего процесс уменьшения объема пор лишь в части локального объема, расположенного внутри каркаса частиц фракции d_{midi} . Эта часть локального объема определяется вычитанием из исходного объема крупной фракции и присоединенной к ней доли дисперсионной среды (модель Ходакова).

Для фракции d_{midi} тугоплавких компонентов значение исходной пористости C_{pore} , достаточной для достижения плотной упаковки частиц, представляется в виде

$$C_{p2} = 1 - D_{\text{midi}} \frac{C_{\text{refr}}}{Pl_{\text{midi}}} - \varphi_0 D_{\max} C_{\text{refr}}. \quad (4)$$

Формирование мезокаркаса спекаемого тела ограничивает уплотнение оговоренных выше мезообъемов смеси, что позволяет оценить значение локальной минимальной пористости, если величина C_{p2} меньше локальной объемной концентрации пор исходного тела:

$$P_{\min 2} = (C_{\text{pore}} - C_{p2})(1 - \varphi_0 D_{\max} C_{\text{refr}}). \quad (5)$$

Фракция частиц $d_{\min}$ может формировать мезокаркас на соответствующем вложенном уровне структуры, если значение исходной пористости в локальных объемах порошковой смеси больше величины

$$C_{p3} = 1 - D_{\min} \frac{C_{\text{refr}}}{Pl_{\min}} - \varphi_0 (D_{\max} + D_{\text{midi}}) C_{\text{refr}}. \quad (6)$$

Локальная минимальная пористость в этом случае

$$P_{\min 3} = (C_{\text{pore}} - C_{p3})(1 - \varphi_0 (D_{\max} + D_{\text{midi}}) C_{\text{refr}}). \quad (7)$$

Последний результат легко обобщается на произвольное число фракций смеси тугоплавких компонентов, большее 3.

4. Анизотропия усадки спекаемой керамики

Структура спеченного тела оценивается с учетом усадки. Анизотропия усадки при внешнем воздействии объясняется анизотропией субструктуры частиц и геометрии пор. Объемная усадка для различных условий спекания не зависит от внешних механических воздействий: искусственное препятствие усадке в каком-либо одном направлении приводит к уменьшению усадки в этом направлении при практически неизменном значении объемной усадки, а значит, ведет к соответствующему росту усадки в остальных направлениях [10].

К определяющему фактору поведения дисперсных систем при спекании можно отнести неоднородность в микрообъемах спекаемого пористого тела по размерам частиц и плотностям их укладки [11]. При этом всегда имеются микрообъемы спекаемого тела, в которых локальный уровень лапласовых капиллярных давлений заметно отличается от среднего значения, а значит, исследование процесса спекания, независимо от механизма течения вещества, необходимо проводить с учетом структурно-геометрического фактора с удовлетворением принципа трансляционной симметрии [12]. С позиции механики гетерогенных сред элементы периодичности макроструктуры эффективной среды должны сохранять общность границ. Это определяет принцип трансляционной симметрии, обеспечивающий условия сплошности эффективной среды. В такой постановке следствием трансляционной симметрии является анизотропия усадки спекаемой керамики: усадка в плоскости слоя прекращается, как только останавливается уменьшение пористости в какой-либо зоне элемента периодичности, а значит, увеличивается усадка по толщине слоя.

5. Анализ структуры спеченной низкотемпературной керамики с учетом концентрационной неоднородности исходных компонентов

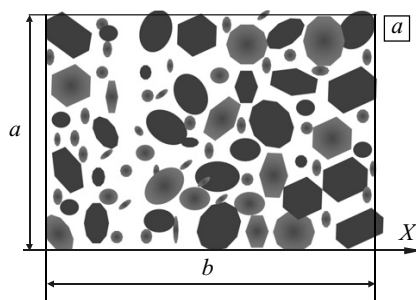
При анализе использован подход физической мезомеханики, объединяющий идеологию и инструменты физики твердого тела и микромеханики сред со структурой [13].

Исходные компакты низкотемпературной керамики при использовании аддитивных технологий формируются из слоев материала. Неоднородность размеров частиц и плотностей их укладки является технологическим параметром формирования слоев после удаления связующего. К этой неоднородности следует добавить неоднородность сопряжения различных слоев и формирование межслойных интерфейсов. Адекватная модельная структура исходного компакта должна отражать общую неоднородность концентраций и размеров порошковых компонентов и пор в исходных слоях и в межслойных интерфейсах. С позиций микромеханики сред со структурой гетерогенному материалу можно поставить в соответствие эффективную среду с периодической макроструктурой при выполнении естественных статистических ограничений усреднения и с удовлетворением принципа трансляционной симметрии.

6. Компьютерное моделирование процесса спекания

В вычислительном эксперименте использованы подход и адаптированная схема компьютерного моделирования, подробно изложенные в [14] для механохимически реагирующих порошковых систем. В микрообъемах модельного тела, образованных в процессе дискретизации расчетной области, все характеристики среды рассматриваются как эффективные с учетом локальных концентраций и параметров состояния. В каждый момент времени эти характеристики уточняются итерационно.

На рис. 1, а представлен пример структуры тугоплавких компонентов поперечного сечения представительного объема исходной дисперсии, сформированной из отдельных слоев. Представительный объем исходного компакта включает представительные части отдельных слоев и межслойных интерфейсов. Модельная структура исходного компакта представляется периодической системой таких выбранных объемов. Показанный на рис. 1, а представительный объем характеризуется заданными сечениями $a \times a$ и длиной b , отражающими геометрические характеристики исходного порошкового тела.



Локальные микрообъемы спекаемого компакта в рассматриваемой модели представляются сечениями представительного объема $a \times a \times dx$. Здесь a — размер поперечного сечения представительного объема, dx — толщина микрослоя, образованного разбиением представительного объема на N равных элементов по толщине слоя.

В качестве степени неоднородности концентраций компонентов удобно рассматривать среднее квадратичное отклонение σ . Для представительного объема рассматриваемого модельного пористого порошкового тела [13] исследуются одномерные распределения по толщине слоя объемных концентраций компонентов C_{refr} , C_I и C_{pore} — тугоплавких, легкоплавких компонентов и пор соответственно (рис. 2, б).

Спекание порошкового компакта инициируется прогревом до некоторой температуры спекания, как правило, меньшей, чем температура плавления легкоплавкого компонента.

Модельный состав полидисперсной смеси тугоплавких компонентов может быть представлен значениями размеров частиц отдельных фракций d_{max} , d_{midi} , d_{min} и d_{nano} , а также объемными долями каждой фракции в полидисперсной смеси тугоплавких компонентов D_{max} , D_{midi} , D_{min} и D_{nano} .

Наглядное сравнение структуры и свойств низкотемпературной керамики можно продемонстрировать на примере компактов, характеризующихся совпадающими значениями среднеквадратичного отклонения объемных концентраций компонентов по длине представительного объема, среднего объема пор и других характеристик структуры за исключением распределения исходных тугоплавких компонентов смеси по объемным долям различных фракций. Три варианта исходных смесей тугоплавких компонентов приведены в табл. 1.

В зависимости от характера дискретного модельного распределения 1–3 прогноз возможности формирования каркаса тугоплавких частиц на макро-, мезо- или миниуровнях определяет прогноз минимальной пористости спеченного тела в соответствии с условиями достижения механического контакта частиц рассмат-

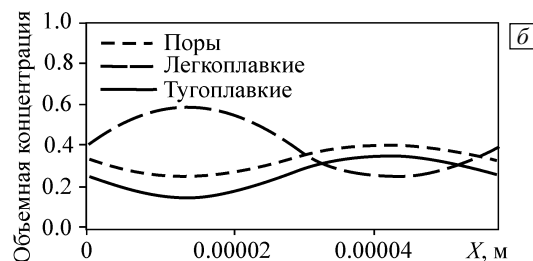


Рис. 1. Порошковое тело до спекания: физическая модель представительного объема отдельного слоя (а), распределение концентраций компонентов и пор по толщине слоя (б). Исходный компакт, $\sigma = 0.15$; массовая доля легкоплавкого компонента 0.46; средний относительный объем пор 0.33

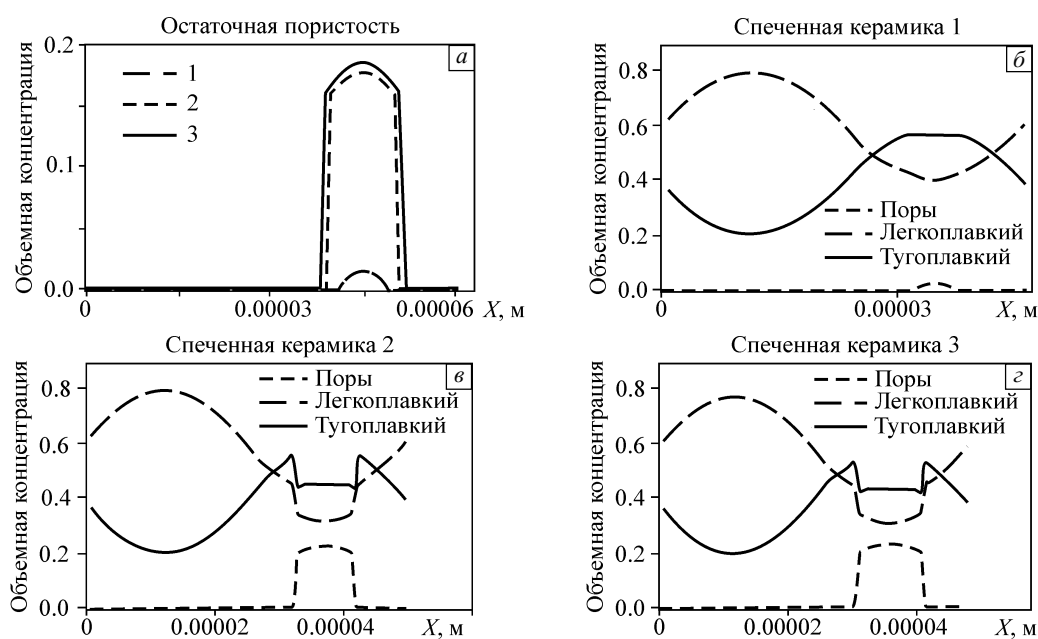


Рис. 2. Структура слоя спеченной керамики

риваемой фракции. Возможность формирования каркасов тугоплавких частиц смеси на любом структурном уровне уменьшается с уменьшением локальной доли тугоплавких компонентов смеси рассматриваемой фракции (с увеличением доли легкоплавкого компонента).

Для модельных составов 1–3 рассмотрим исходные порошковые компакты, характеризующиеся массовой долей легкоплавкого компонента, 0.46, среднеквадратичным отклонением объемных концентраций компонентов 0.15 и средним относительным объемом пор (после удаления органического связующего) 0.33. Для трех рассмотренных случаев распределения концентраций исходных компонентов смеси по длине представительного объема исходной смеси будут совпадать, как это показано на рис. 1, б. На рис. 2, а приведен прогноз минимальной пористости $P_{\min}$ спеченных материалов, определяемый разницей между значением исходной пористости и пористости, необходимой для достижения плотной упаковки. Прогноз распределения истинных концентраций компонентов спеченной низкотемпературной керамики приведен на рис. 2, б–г для

трех модельных составов, различающихся долями фракций тугоплавких частиц. Учтена возможность анизотропии усадки, обусловленная требованием трансляционной симметрии деформированного состояния представительного объема в части обеспечения сплошности модельной среды.

Как видно из результатов моделирования структуры спеченной низкотемпературной керамики, приведенных на рис. 2, возможность формирования каркаса тугоплавких компонентов на различных иерархически расположенных уровнях структуры вносит решающий вклад в формирование поровой структуры. При этом вклад микрогетерогенной фракции тугоплавких частиц $d_{\min}$, способных формировать каркас спеченной керамики, в существование остаточной пористости является наиболее существенным.

Использование в составе исходной смеси тугоплавких керамических компонентов с полимодальным в области крупных фракций распределением частиц по размерам позволяет получать низкопористую низкотемпературную керамику.

Таблица 1

Дискретные модельные распределения исходных тугоплавких компонентов смеси

Модельный состав	Размер фракции $d_{\max}$, МКМ	Объемная доля $D_{\max}$	Размер фракции d_{midi} , МКМ	Объемная доля D_{midi}	Размер фракции $d_{\min}$, МКМ	Объемная доля $D_{\min}$	Размер фракции d_{nano} , МКМ	Объемная доля D_{nano}
1	16.0	0.88	4.0	0.03	1.0	0.02	0.01	0.01
2	16.0	0.03	4.0	0.88	1.0	0.02	0.01	0.01
3	16.0	0.02	4.0	0.03	1.0	0.88	0.01	0.01

7. Анализ структуры спеченной низкотемпературной керамики с учетом неоднородности фракционного состава тугоплавких компонентов в исходной смеси

Неоднородность фракционного состава по толщине нанесенного слоя шликера формируется гидродинамическими процессами осаждения частиц различных фракций. Скорость оседания частиц d_i в жидкой среде может быть оценена по формуле Стокса [15]:

$$v_i = Kg \frac{d_i^2 (\rho_i - \rho_0)}{4\eta}, \quad (8)$$

где g — ускорение силы тяжести; ρ_i — плотность частицы; ρ_0 — плотность жидкости; η — вязкость дисперсионной среды. Коэффициент K зависит от формы частиц и приблизительно равен 0.222 для шаров, 0.143 для дисков и 0.040 для чешуек.

Область применения формулы (8) ограничена ламинарным потоком частиц и низкими значениями их концентраций, но позволяет судить о сценарии процесса осаждения. Строгое определение процесса осаждения полидисперсной смеси частиц возможно с позиций седиментационного анализа [16]. В первом приближении анализ распределения фракций частиц тугоплавкого компонента по толщине слоя можно оценить по результатам экспериментального определения внутренней структуры спеченной керамики в различных сечениях отдельного слоя. Поскольку, согласно закону Стокса, скорость осаждения частиц мелкой фракции несфероидной формы в десятки раз меньше скорости осаждения крупных частиц, то в качестве жидкой фазы шликера, разливаемого при аддитивном формировании исходного тела, можно рассматривать суспензию мелких частиц в растворе связующего.

Анализ структуры низкотемпературной керамики проведем для начальных данных о смеси компонентов, использованных для лабораторного исследования процесса синтеза низкотемпературной керамики из исходной смеси частиц $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и боросиликатного стекла. Массовая доля стекла в смеси составляет 0.46, средний относительный объем пор исходного порошкового слоя после удаления связующего — 0.33.

8. Лабораторные исследования структуры низкотемпературной керамики

На рис. 3 приведено распределение размеров частиц оксида алюминия по объему используемой исходной смеси тугоплавких частиц. Измеренная насыпная плотность смеси частиц Al_2O_3 составляет 8 г/см^3 . Низкая насыпная плотность означает, что без внешних воздействий (за исключением силы тяжести) однородная смесь частиц Al_2O_3 разных фракций на воздухе образует каркас механически взаимодействующих частиц с объемным содержанием $\sim 20\%$.

Схема подготовки образца низкотемпературной керамики следующая:

1. После отливки слоя шликера и его просушки полученный образец неспеченной низкотемпературной керамики нарезается по размерам и собирается в блок из нескольких слоев.

2. Собранный блок помещают в вакуумную печь и дополнительно прессуют при давлении $P_p \sim 1.866 \text{ кПа}$, после чего нагревают до температуры 180°C . В процессе вакуумирования происходит удаление остатка дисперсанта, а также воздуха из пор, образовавшихся в процессе сушки. Вакуумированный образец герметизируют и помещают в гидростатический пресс, где происходит окончательное прессование при температуре 180°C и давлении $P_p \sim 24.5 \text{ кПа}$.

3. Спрессованный образец помещают в колпаковую печь ТК.36.1800.К.ДМ.1Ф для термоокислительной деструкции связующего и спекания керамики.

4. Термоокислительную деструкцию полимера проводят при температуре 415°C в течение 9 ч и окончательное спекание керамики — при температуре 936°C .

В реальных условиях при отливке слоя шликера происходит седиментационное разделение частиц по фракциям, вызванное различной скоростью осаждения частиц разного размера в вязкой жидкости. Степень неоднородности фракционного состава тугоплавких частиц по толщине отдельного слоя исходных компонентов низкотемпературной керамики можно оценить по структуре отдельного слоя спеченной керамики.

Для экспериментального исследования структуры образца спеченной керамики использована микрофокусная рентгеновская система Y. Cheetah (томограф YXLON), оснащенная рентгеновской трубкой открытого типа с управляемыми параметрами: напряжение 25–160 кВ, ток 0.01–1.0 мкА, разрешение от 1 мкм.

Параметры эксперимента: напряжение на трубке 60 кВ, ток 10 мкА. При реконструкции образец выполняет 1 оборот (360°), по 4 проекции на градус поворота с экспозицией 3 с, время сканирования 1 ч 40 мин. Увеличение $\times 27$. Размер вокселя — 4.5 мкм.

Исследуется структура острого кончика образца керамики. Программное обеспечение томографа позволяет рассмотреть любое сечение образца. На рис. 4 представлены результаты мультипланарной реконструкции рентгеновского изображения структуры образца

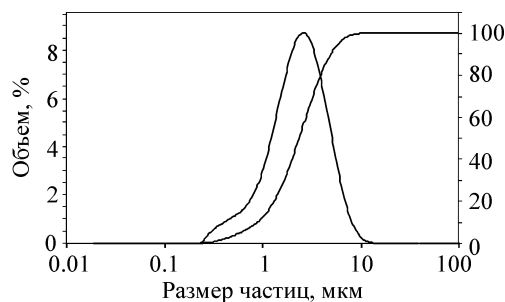


Рис. 3. Распределение размеров частиц оксида алюминия

отдельного слоя спеченной керамики. Черный цвет соответствует пустотам. Белый цвет определяет области сечения с наибольшим коэффициентом поглощения рентгеновского излучения и может идентифицировать тугоплавкий компонент керамики.

В рентгеновском изображении поперечного слоя структуры образца наблюдается существенная неоднородность как концентраций компонентов, так и фракционного состава тугоплавкого компонента. Пространственная ориентация исследуемых сечений образца показана на рис. 4, *з*. В зоне на рис. 4, *в*, являющейся нижней зоной нанесенного слоя шликера, наблюдаются крупные частицы тугоплавкого компонента низкотемпературной керамики. Фактическое разделение изначально однородной смеси тугоплавкого компонента произошло вследствие седиментационного процесса, описанного выше. Верхняя зона слоя керамики формируется ультрадисперсной фракцией тугоплавкого компонента. Эта фракция характеризуется низкой насыпной плотностью, что в итоге привело к образованию локальной высокопористой структуры спеченной керамики.

Структура образца низкотемпературной керамики, синтезированного в лабораторных условиях из исходной смеси тугоплавких компонентов, не отвечает условиям формирования плотной упаковки частиц: формирования смеси из частиц трех монодисперсных фракций с размерами, удовлетворяющими условию (1). Вследствие отсутствия в смеси крупной фракции, способной формировать каркас механически взаимодействующих частиц, общий характер структуры слоя синтезирован-

ной низкотемпературной керамики согласуется с прогнозом структуры, полученным теоретически для модельных составов 2 и 3 (рис. 2, *в*, *з*).

Рассматривая разные по толщине сечения образца, можно исследовать характерные особенности структуры различных зон слоя спеченной керамики, учитывая влияние неоднородности фракционного состава тугоплавкого компонента.

На рис. 5 представлены результаты обработки изображений участков фронтальных сечений рентгеновской компьютерной микротомографии керамического образца с использованием популярного пакета ImageJ. В отличие от изображения, построенного на рентгеновском томографе, результаты обработки изображения в пакете ImageJ инвертированы: большие значения GrayValue отвечают зонам с большей рентгеновской плотностью. Распределение градаций серого для выделенного сечения представляется в виде зависимости числа пикселей от яркости серого цвета.

Анализ распределения фракционного состава тугоплавких компонентов образца слоя керамики выполнен по результатам реконструкции оптической плотности внутренних микрообъемов исследуемого образца (вокселей). При этом учитывали физическую особенность седиментационных процессов в полидисперсной суспензии, а вязкость дисперсионной среды в законе Стокса (8) для крупных частиц рассчитывали с учетом присутствия частиц наиболее мелкой фракции.

Диаграммы градаций серого по длине сечений различных мезослоев в сочетании с рентгеновскими изо-

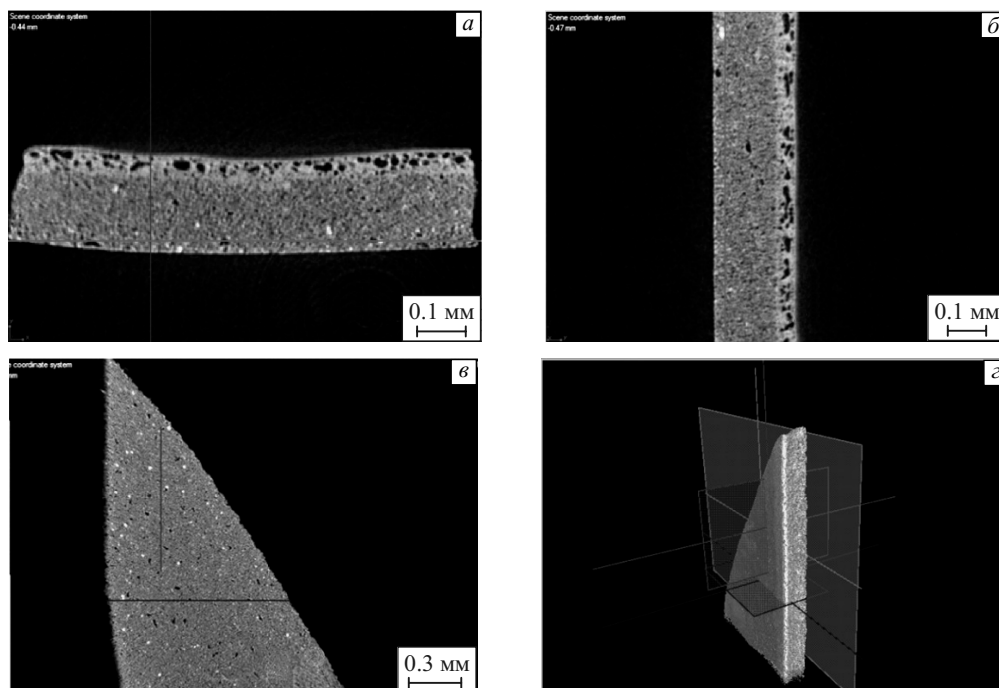


Рис. 4. Мультипланарная реконструкция рентгеновского изображения

бражениями позволяют определить структуру образцов и задать условия пороговой сегментации (рис. 5, а):

I. В рассматриваемом сечении нижнего мезослоя наблюдаются частицы крупной фракции. Их группирование в нижней части нанесенного слоя шликера объясняется максимальной величиной размера фракции и максимальным значением коэффициента K в формуле Стокса. Последнее связано с близостью приближения формы наблюдаемых крупных частиц тугоплавких компонентов к сфероидной. Значение параметра GrayValue ≥ 110 определяет чистую поверхность тугоплавкого компонента, занимающую большую поверхность пикселя изображения.

II. В представленном сечении образца наблюдается наименьший разброс степени серого. Структура мезослоя максимально однородна, отсутствуют крупные частицы тугоплавкого компонента. Это означает, что в

процессе осаждения крупных тугоплавких частиц их общего количества недостаточно для формирования каркаса, достигающего по высоте срединной поверхности второго мезослоя.

III. В сравнении с предыдущим, рентгеновское изображение срединного сечения мезослоя III более «контрастно»: наблюдается существенно больший разброс значений параметра серости при сходном количестве пиков на диаграмме градаций серого. Это может свидетельствовать, например, об уменьшении доли легкоплавкого компонента и о существенном уменьшении размеров частиц тугоплавкого компонента и пор, явно выделяемых с позиций пороговой сегментации в рассматриваемом сечении мезослоя.

IV. Четвертый мезослой образца слоя низкотемпературной керамики представлен некоторой высокопористой структурой, сформированной ультрадисперсной фа-

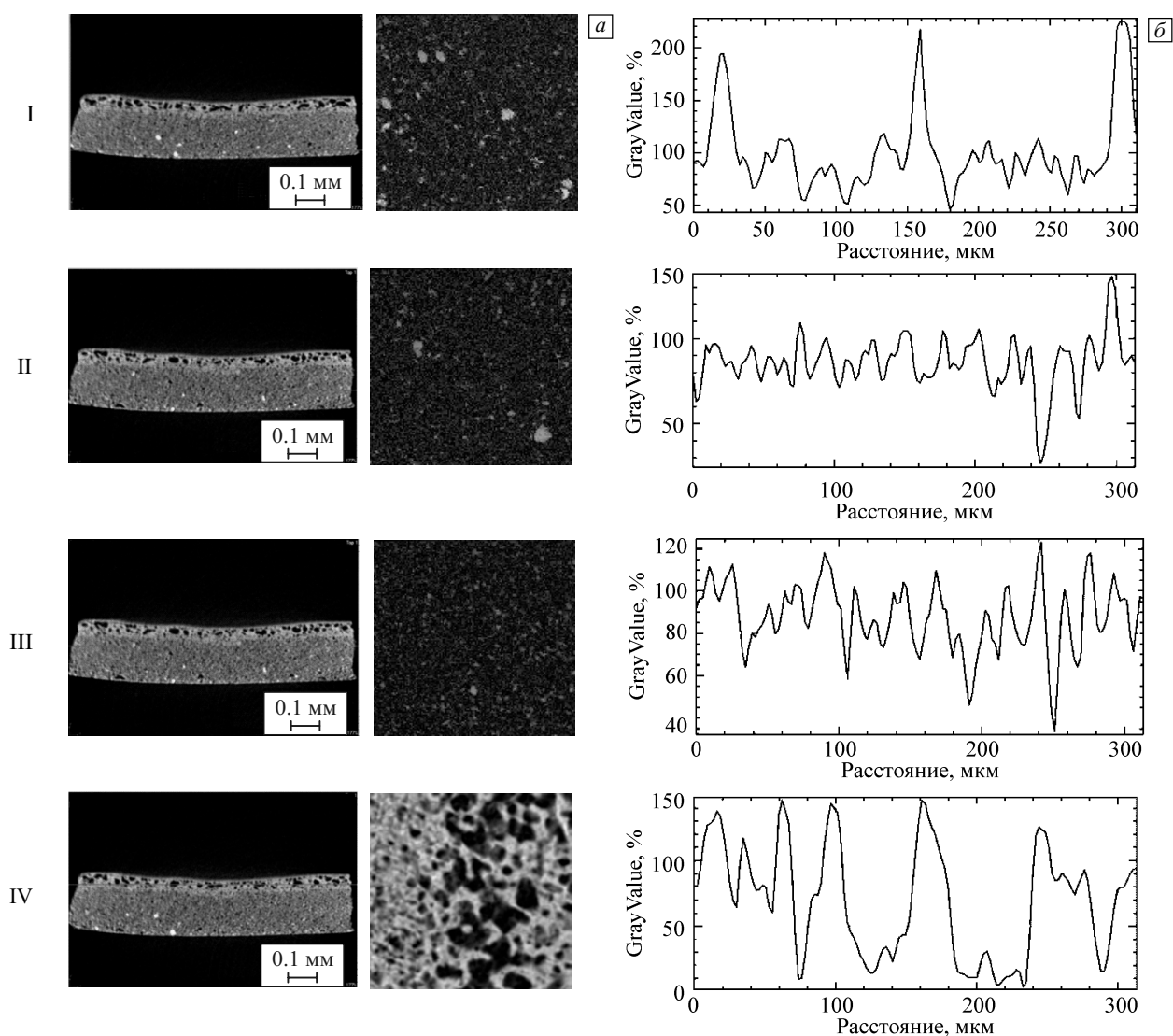


Рис. 5. Результаты исследования структуры спеченной керамики: рассматриваемое сечение и рентгеновское изображение элемента сечения 310×310 мкм (а); градации серого по длине выбранного элемента сечения (б). Высокие значения GrayValue определяют оптически плотные среды, низкие — поры

зой тугоплавкого компонента несфероидной формы и легкоплавкой связки. Преобладание таких частиц объясняется их минимальной скоростью осаждения из-за малых размеров и наименьшего значения коэффициента K в законе Стокса (8). Насыпная плотность подобных дисперсных материалов минимальна. Значение параметра $\text{GrayValue} \leq 50$ определяет пору, занимающую большую поверхность пикселя изображения.

9. Выводы

Построена комплексная модель низкотемпературной керамики, позволяющая с единых позиций исследовать процесс формирования green-компакта, получать прогноз пористости, остаточных напряжений в матрице спеченного материала, кинетики процессов спекания, фазового состава структуры и эффективных характеристик спеченной керамики, исследовать определяющие технологические факторы выращивания материалов послойно из смеси компонентов, если консолидация исходной дисперсной системы обеспечивается наличием в исходной смеси легкоплавких частиц.

Использование в составе исходной смеси тугоплавких керамических компонентов с полимодальным в области крупных фракций распределением частиц по размерам позволяет получать низкопористую низкотемпературную керамику.

Возможность формирования каркаса тугоплавких компонентов на различных иерархически расположенных уровнях структуры вносит решающий вклад в формирование всех параметров спеченной керамики.

10. Заключение

Проблема исследования технологических режимов синтеза низкотемпературной керамики, образованной в процессе спекания слоев, сформированных из смесей порошков различных материалов, требует развития подходов компьютерного конструирования материалов с учетом реологических процессов в порошковых телах и модификации иерархически организованных структур. Для полидисперсных составов возможность формирования каркасов тугоплавких компонентов является определяющим фактором формирования поровой структуры спеченной низкотемпературной керамики, а характеристики распределения минимальной пористости являются параметрами исходной дисперсии. Корректный подбор фракционного состава тугоплавкого ком-

понента обеспечивает устойчивость исходной смеси к седиментационным процессам, достижение требуемых структурных характеристик спеченной низкотемпературной керамики. Предложенный подход позволяет получить прогноз анизотропии усадки как следствие условия сплошности эффективной среды.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки РФ (уникальный идентификатор RFMEFI57814X0027).

Литература

1. *Скореход В.В.* Реологические основы теории спекания. – Киев: Наукова думка, 1972. – 152 с.
2. *Гольдштик М.А.* Процессы переноса в зернистом слое. – Новосибирск: Институт теплофизики СО АН СССР, 1984. – 164 с.
3. *Остерле Ж.* Упаковки шаров // Труды семинара Н. Бурбаки за 1990 г. / Сост. В.А. Васильев. – М.: Мир, 1996. – 348 с.
4. *Aste T.* Circle, sphere, and drop packings // *Phys. Rev. E.* – 1996. – V. 53. – P. 2571.
5. *Borkovec M., de Paris W., Peikert R.* The fractal dimension of the appolonian sphere packing // *Fractals.* – 1994. – V. 2. – No. 4. – P. 521.
6. *Kansai A.R., Torquato S., Stillinger F.H.* Computer generation of dense polydisperse sphere packings // *J. Chem. Phys.* – 2002. – V. 117. – P. 8212.
7. *Придатко Ю.М., Королев Л.В., Готовцев В.М.* Моделирование плотной упаковки частиц композитного материала // *Вестник СГТУ.* – 2011. – Т. 4. – № 4(62). – С. 96–100.
8. *Tsai J.-C., Gollub J.P.* Slowly sheared dense granular flows: Crystallization and nonunique final states // *Phys. Rev. E.* – 2004. – V. 70. – P. 031303.
9. *Ходаков Г.С.* Реология суспензий. Теория фазового течения и ее экспериментальное обоснование // *Российский химический журнал.* – 2003. – Т. XLVII. – № 2. – С. 33–44.
10. *Ивсен В.А.* Феноменология спекания и некоторые вопросы теории. – М.: Металлургия, 1985. – 247 с.
11. *Скореход В.В., Солонин Ю.М., Уварова И.В.* Химические, диффузионные и реологические процессы в технологии порошковых материалов. – Киев: Наукова думка, 1990. – 248 с.
12. *Шермергор Т.Д.* Теория упругости микронеоднородных сред. – М.: Наука, 1977. – 400 с.
13. *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 // *Физ. мезомех.* – 2016. – Т. 19. – № 4. – С. 21–27.
14. *Leitsin V.N., Dmitrieva M.A., Kolmakova T.V.* Governing Factors of Physical and Chemical Behavior of Reactive Powder Materials // *Powder Metallurgy Research Trends* / Ed. by J. Smit, J.H. Van Dijk. – New York: Nova Science Publishers, Inc., 2008.
15. *Геологический словарь* в двух томах. Т. 2 / Под ред. К.Н. Паффенгольца. – М.: Недра, 1978. – 456 с.
16. *Ходаков Г.С., Юдкин Ю.П.* Седиментационный анализ высокодисперсных систем. – М.: Химия, 1981. – 192 с.

Поступила в редакцию 15.11.2016 г.,
после переработки 06.10.2017 г.

Сведения об авторах

Лейцин Владимир Нояхович, д.ф.-м.н., проф., зав. лаб., проф. БФУ им. И. Канта, leitsin@mail.ru
 Дмитриева Мария Александровна, д.ф.-м.н., доц., проф. БФУ им. И. Канта, dmitrieva.m@inbox.ru
 Ивонин Иван Варфоломеевич, д.ф.-м.н., проф., проректор по научной работе ТГУ, iiv@phys.tsu.ru
 Пономарев Сергей Васильевич, д.ф.-м.н., снс, зав. лаб. НИИ ПММ ТГУ, psv@niipmm.tsu.ru
 Полошко Владимир Анатольевич, инж.-иссл. Инновационно-технологического научно-образовательного центра ТГУ, polyushko@niipmm.tsu.ru
 Товпинец Александр Олегович, мнс БФУ им. И. Канта, tovpinets_a@mail.ru
 Нарикович Антон Сергеевич, инж. БФУ им. И. Канта, anarikovich@innopark.kantiana.ru