

**Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования «Российский химико-технологический университет  
имени Д.И. Менделеева»**

На правах рукописи



**Шанева Анна Сергеевна**

**Исследование, моделирование и оптимизация процессов получения  
нанокомпозитов на основе бескислородных и кислородных матриц**

2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий

**ДИССЕРТАЦИЯ**

на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор технических наук, профессор  
Кольцова Элеонора Моисеевна

Москва – 2023

## Оглавление

Введение.....	5
Глава 1. Литературный обзор.....	13
1.1 Керамические композиционные материалы: характеристики и применение.....	13
1.1.1 Керамические композиционные материалы на основе оксидной матрицы.....	17
1.1.2 Керамические композиционные материалы на основе бескислородной матрицы.....	24
1.1.3 Упрочняющие и армирующие добавки.....	32
1.2 Получение керамических композиционных материалов.....	43
1.3 Моделирование структуры и свойств композита.....	55
1.4 Постановка задачи исследования.....	67
Глава 2. Экспериментальные исследования.....	71
2.1 Исследования исходных материалов.....	71
2.1.1 Углеродные нанотрубки.....	78
2.1.2 Измельчение порошка карбида кремния.....	80
2.1.3 Получение эвтектической системы $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O})$ .....	82
2.1.4 Получение алюмомагнезиальной шпинели.....	98
2.2 Получение композитов на основе кислородной матрицы.....	102
2.3 Получение композитов на основе бескислородной матрицы.....	106
Выводы по главе 2.....	118
Глава 3. Математическое моделирование стадий получения композитов на основе бескислородных и кислородных матриц.....	120
3.1 Математическая модель процесса измельчения.....	120
3.2 Математическая модель процесса спекания порошков.....	125
3.2.1 Разностные схемы для решения уравнений математической модели спекания порошков.....	127

3.3 Математическая модель двухстадийного процесса искрового плазменного спекания.....	129
3.4 Математическая модель искрового плазменного спекания система $Al_2O_3-ZrO_2(Y_2O)-УНТ$ .....	139
3.5 Математическая модель искрового плазменного спекания композитов $SiC-MgAl_2O_4-УНТ$ .....	140
3.6 Математическая модель искрового плазменного спекания композитов $SiC-B$ .....	145
Выводы по главе 3.....	147
Глава 4. Результаты моделирования и оптимизация стадий получения композитов на основе бескислородных и кислородных матриц.....	149
4.1 Определение параметров зависимости для измельчения карбида кремния и результаты оптимизации.....	149
4.2 Результаты расчета и оптимизации стадии искрового плазменного спекания композита $Al_2O_3-ZrO_2(Y_2O)-УНТ$ .....	158
4.2.1 Определение кинетических параметров.....	158
4.3 Результаты расчета стадии искрового плазменного спекания композита $SiC-MgAl_2O_4-УНТ$ .....	164
4.3.1 Определение кинетических параметров.....	164
4.3.2 Разработка технологической схемы получения композита $SiC-MgAl_2O_4-УНТ$ .....	175
4.4 Результаты расчета стадии искрового плазменного спекания композита $SiC-B$ .....	178
4.4.1 Определение кинетических параметров.....	178
4.4.2 Результаты расчета процесса искрового плазменного спекания композита $SiC-B$ .....	181
4.4.3 Вычислительный эксперимент, оптимизация режима.....	193
4.5. Сравнение свойств полученных керамоматричных композитов с мировыми аналогами.....	196

Выводы по главе 4.....	199
Заключение.....	201
Список сокращений и условных обозначений.....	203
Список литературы.....	204
Приложение 1. Свидетельство государственной регистрации программы для ЭВМ.....	228

## Введение

**Актуальность темы исследования.** Современные технологии требуют конструкционных материалов, способных работать при высоких температурах, обладающих высокими прочностью, износостойкостью, твердостью, жаростойкостью, трещиностойкостью. Такие материалы находят свое применение в авиационной, космической, оборонной и химической отраслях промышленности. Термическая и химическая стойкость керамики позволяет использовать её для изготовления деталей и частей механизмов, подвергающихся воздействию высоких температур и вступающих в контакт с агрессивными химическими средами. Однако одним из недостатков таких материалов являются низкие показатели прочности, трещиностойкости. Поэтому создание функциональных керамоматричных композитов  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{-УНТ}$  на основе эвтектической системы оксида алюминия и диоксида циркония стабилизированного иттрием и армированной углеродными нанотрубками (УНТ), обладающих уникальными и эксплуатационными характеристиками, является актуальной задачей. А совместное использование порошков алюмомагнезиальной шпинели  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  и карбида кремния создадут условия для получения композиционного керамического материала  $\text{SiC-MgAl}_2\text{O}_4\text{-УНТ}$  с высокой температурой эксплуатации в условиях теплоэрозионного износа. Так как  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  обеспечит защиту от окисления  $\text{SiC}$  по всему объему материала при повышенных температурах, а карбид кремния, армированный УНТ, обеспечит материал необходимыми прочностью, твердостью, высокими теплоэрозионными показателями. Керамический материал на основе карбида кремния с добавкой  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , армированный УНТ может быть использован для изготовления деталей и узлов авиационно-космической техники.

Механоактивация и спекание порошков карбида кремния и бора создадут условия получения керамоматричного композита (на основе бескислородной матрицы  $\text{SiC-B}$ ) с уникальными жаростойкими свойствами для использования в космической технике (для деталей жидкостного реактивного двигателя).

Работа выполнена при поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-37-90149 Аспиранты, а также при частичной поддержке ФЦП № 14.254.21.0158, программы «Приоритет-2030».

**Степень разработанности темы.** Процессам получения керамоматричных композитов посвящено большое количество работ как российских, так и зарубежных исследователей. Большой вклад в разработку технологии получения керамоматричных материалов, в понимание происходящих процессов в ходе получения композитов внесли Е.С. Лукин, С.С. Орданьян, Ю.М. Мосин, Д.Н. Полубояринов, И.Я. Гузман, А.С. Бережной, А.Г. Шейнерман, С.А. Гынгазов, М.Ф. Zawrah, И.Я. Гузман, В.И. Верещагин, и другие.

Значительно меньше работ в области математического моделирования процессов получения (стадий: измельчения, перспективного процесса искрового плазменного спекания (ИПС)). Разработанные подходы для описания процессов базируются в основном на математическом аппарате физики твердого тела, не позволяющего построить функции плотности распределения пор по размерам, плотности распределения зерен по размерам в ходе спекания и оказывающих большое влияние на свойства композитов. В зарубежной и российской науке практически отсутствуют работы, которые бы для описания явлений, протекающих в процессах измельчения, искрового плазменного спекания были бы основаны на подходе (включающем аппараты: механики гетерогенных сред, термодинамики необратимых процессов, синергетики, разностных схем для уравнений математической физики), позволяющем моделировать и рассчитывать изменения распределения пор и зерен по размерам в композитах в ходе процесса спекания.

**Цель работы.** На основе экспериментальных исследований и разработанного математического описания получения композитов (на базе бескислородных и кислородных матриц) определить оптимальные условия получения керамоматричных композитов с заданными свойствами:

- для композита  $Al_2O_3-ZrO_2(Y_2O_3)$ -УНТ, полученного искровым плазменным спеканием: пористость  $< 0,2 \%$ , прочность на изгиб  $> 850$  МПа, микротвердость  $\geq 17,7$  ГПа, коэффициент трещиностойкости  $> 7$  МПа $\cdot$ м<sup>1/2</sup>;

- для композита SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-УНТ, полученного искровым плазменным спеканием: пористость < 0,5 %, прочность на изгиб > 500 МПа, микротвердость ≥ 26 ГПа, коэффициент трещиностойкости > 6 МПа·м<sup>1/2</sup>, убыль массы (жаростойкость) ≤ 2,2 %, коэффициент теплопроводности > 50 Вт/(мК);

- для композита SiC-B, полученного искровым плазменным спеканием: пористость ≤ 1 %, прочность на изгиб 240 МПа, микротвердость > 26 ГПа, коэффициент трещиностойкости ≥ 5 МПа·м<sup>1/2</sup>, убыль массы (жаростойкость) ≤ 0,2 %.

**Задачи работы.** Для достижения цели поставлены следующие задачи:

- проведение экспериментальных и аналитических исследований:
  - проведение экспериментальных исследований по получению порошка эвтектической композиции в системе 0,5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-0,42ZrO<sub>2</sub>-0,08Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методом гетерофазного соосаждения;
  - получение алюмомагнезиальной шпинели;
  - исследование процесса искрового плазменного спекания композитов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-УНТ, SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-УНТ, SiC-B;
- на основе математической модели процесса измельчения определение оптимальных условий процесса измельчения карбида кремния с получением заданного значения размера частиц;
- построение математической модели процесса искрового плазменного спекания керамоматричных композитов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-УНТ, SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-УНТ, SiC-B;
- проведение вычислительного эксперимента и определение оптимальных условий получения композитов Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-УНТ, SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-УНТ, SiC-B.

**Научная новизна.** На основе методов механики гетерогенных сред, термодинамики необратимых процессов получена математическая модель процесса спекания керамоматричных композитов, содержащая:

- уравнение баланса числа пор по размерам с учетом явлений: уменьшения («залечивания») поры, коалесценции пор в ходе процессов спекания;

- уравнение баланса числа зерен в композите, учитывающее явление рекристаллизации зерен в ходе процесса спекания.

Для решения уравнения изменения плотности распределения пор и зерен по размерам (интегро-дифференциальных уравнений в частных производных 1-го порядка) разработаны «Z»-схема и зеркальная «Z»-схема, обеспечивающие второй порядок аппроксимации и по времени, и по размеру.

На основе экспериментальных исследований и математического моделирования определены оптимальные условия спекания трех композитов на базе кислородных и бескислородных матриц, позволившие улучшить свойства этих композитов:

- композит  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{-УНТ}$  прочность на изгиб 998 МПа, коэффициент трещиностойкости  $7,3 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ , пористость 0,12 %;

- композит  $\text{SiC-MgAl}_2\text{O}_4\text{-УНТ}$  прочность на изгиб 515 МПа, коэффициент трещиностойкости  $7,2 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ , убыль массы 2,1 %, коэффициент теплопроводности 54 Вт/(мК);

- композит  $\text{SiC-B}$  убыль массы (жаростойкость)  $\sim 0,19 \%$ , микротвердость 26,4 ГПа, коэффициент трещиностойкости  $5,1 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ .

Для спекания композита  $\text{SiC-MgAl}_2\text{O}_4\text{-УНТ}$  выявлена закономерность влияния концентрации УНТ на пористость композита. Для процесса спекания  $\text{SiC-B}$  выявлены закономерности влияния добавки бора на скорости изменения поры и зерен композита в ходе спекания.

**Теоретическая и практическая значимость.** Создано программное обеспечение, состоящее из программных модулей, позволяющее моделировать стадию измельчения исходных порошков, процесс искрового спекания (состоящий из 2-3 стадий, в зависимости от типа композита). Определены оптимальные условия получения композитов  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{-УНТ}$ ,  $\text{SiC-MgAl}_2\text{O}_4\text{-УНТ}$ ,  $\text{SiC-B}$ .

**Методология и методы исследования.** Для достижения целей диссертационной работы в экспериментальных исследованиях использовались: для изучения морфологических характеристик сканирующая электронная микроскопия, растровая электронная микроскопия; гранулометрического состава –

лазерная дифракция; фазово-структурных свойств – рентгенодифракционный анализ; для определения температур кристаллизации оксигидратов в кристаллическую структуру – дифференциально-термический анализ; для диспергирования УНТ – ультразвуковая обработка; для получения  $MgAl_2O_4$  – термолиз; для получения эвтектических порошков – метод обратного гетерофазного соосаждения; для получения керамоматричных композитов - метод искрового плазменного спекания на установке FCT-HP D25. В области моделирования использовались: методы механики гетерогенных сред, термодинамики необратимых процессов, разностные схемы, генетические алгоритмы (для поиска кинетических параметров).

Аналитические исследования были выполнены на оборудовании Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева в рамках научного проекта РФФИ № 19-37-90149, основная часть экспериментальных исследований была выполнена на кафедре химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Результаты экспериментальных исследований по получению порошков: порошка эвтектического состава в системе оксид алюминия и диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия; порошка алюмомагнезиальной шпинели;
2. Обобщенная математическая модель спекания керамоматричных композитов на основе кислородных и бескислородных матриц, включающая: 1) уравнение изменения плотности распределения пор по размерам, учитывающего механизмы «залечивания» пор и явление коалесценции пор; 2) уравнение изменения распределения зерен по размерам в композите за счет явления рекристаллизации в ходе процесса спекания;
3. Разностные схемы: «Z»-схема и «зеркальная Z»-схема являющиеся абсолютно устойчивыми и аппроксимирующие уравнения математической модели со 2-ым порядком по времени и по размеру;

4. Математическая модель 2-х стадийного процесса искрового плазменного спекания композита  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{-УНТ}$ ;
5. Математическая модель 3-х стадийного процесса искрового плазменного спекания композита  $\text{SiC-MgAl}_2\text{O}_4\text{-УНТ}$ ;
6. Математическая модель 2-х стадийного процесса искрового плазменного спекания композита  $\text{SiC-B}$ ;
7. Математическая модель измельчения карбида кремния;
8. Результаты вычислительного эксперимента и полученные оптимальные условия получения композитов:  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{-УНТ}$ ,  $\text{SiC-MgAl}_2\text{O}_4\text{-УНТ}$ ,  $\text{SiC-B}$ ;
9. Результаты вычислительного эксперимента и полученные оптимальные условия по измельчению порошка карбида кремния.

**Степень достоверности результатов.** Достоверность обеспечивается значительным объемом экспериментальных данных, корректным использованием методов математического моделирования, проверкой адекватности разработанных математических моделей на результатах экспериментальных исследований.

**Апробация работы.** Основные положения и результаты диссертационной работы представлены на конференциях: XII, XIII, XVII Международные конгрессы молодых ученых по химии и химической технологии МКХТ (Москва, 2016 г., 2017 г., 2020 г.), Международная научно-междисциплинарная конференция GeoConference SGEM (Албена, Болгария, 2018 г., 2020 г.), Международный конгресс химико-технологических процессов CHISA (Прага, Чехия, 2018 г.), XVII Всероссийская молодежная научная конференция с элементами научной школы - «Функциональные материалы: синтез, свойства, применение», посвященная 110-летию со дня рождения член.-корр. АН СССР Н. А. Торопова (Санкт-Петербург, 2018 г.), Международная конференция со школой и мастер-классами для молодых ученых «Химическая технология функциональных наноматериалов» (Москва, 2017 г.).

**Личный вклад автора.** Автор проводил экспериментальные работы (под руководством доцента кафедры химической технологии керамики и огнеупоров Н.А. Поповой) по получению порошков:

- 1) эвтектической композиции в системе  $0,5\text{Al}_2\text{O}_3-0,42\text{ZrO}_2-0,08\text{Y}_2\text{O}_3$ ,
- 2) алюмомагнезиальной шпинели; по получению композитов:  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{-УНТ}$ ,  $\text{SiC-MgAl}_2\text{O}_4\text{-УНТ}$ . Автор является разработчиком математической модели спекания, содержащей уравнения баланса числа пор и зерен по размерам. Автор является разработчиком программного комплекса (состоящего из программных модулей: расчета процесса измельчения, двух и трехстадийных процессов искрового плазменного спекания в зависимости от типа композитов). Автор проводил систематизацию, интерпретацию и оценку полученных результатов, формулировал выводы, готовил материал для публикаций и представления результатов исследований на российских и международных мероприятиях.

**Публикации.** По теме диссертации опубликовано 17 научных работ, в том числе 8 статей в изданиях, индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus. Результаты научного исследования подтверждены участием на научных мероприятиях всероссийского и международного уровня: опубликовано 5 работ в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов. Получено 1 свидетельство о государственной регистрации программ для ЭВМ и баз данных.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка работ, опубликованных автором. Общий объем работы 228 страниц, включая 92 рисунка, 57 таблиц, библиографию из 241 наименований и 1 приложение.

#### **Благодарности.**

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю, профессору, д.т.н. Э.М. Кольцовой за предоставленную возможность получить бесценный научный опыт и за оказанную помощь в выполнении диссертационного исследования и консультации в области математического моделирования

Особая благодарность выражается автором доценту кафедры химической технологии керамики и огнеупоров Н.А. Поповой за помощь в проведении исследований кинетических и термодинамических параметров кристаллизации, а также на всех этапах выполнения экспериментальных исследований.

Отдельная благодарность за поддержку на протяжении всего периода работы выражается всем работникам и аспирантам кафедры информационных компьютерных технологий, принимавшим участие в обсуждении научных результатов и за конструктивную критику данной работы.

Особая благодарность родным и друзьям за поддержку, вдохновение и мотивацию на всех этапах научных исследований

## Глава 1. Литературный обзор

### 1.1 Керамические композиционные материалы: характеристики и применение

Композиционные материалы (композиты) (от лат. compositio – составление) – это многокомпонентные системы, состоящие из основы (матрицы), армированной или упрочненной различными наполнителями [1]. Матрица является непрерывной по всему объему и может быть полимерной, металлической, керамической и другими, а наполнители должны быть распределены в объеме композиции, и могут быть из волокон, нитевидных кристаллов, тонкодисперсных частиц [2]. Соотношение и свойства матрицы и наполнителя позволяет получить материалы с заданными свойствами, а также регулировать некоторые свойства полученных материалов (прочность, жесткость, трещиностойкость, уровень рабочих температур) [3]. Эта особенность композитов позволяет создавать из них элементы конструкций и такие материалы называют конструкционными. В одном композите может быть несколько матрицы (полиматричные композиционные материалы) или наполнителей различной природы (гибридные композиционные материалы). Такие композиты увеличивают диапазон регулирования свойств композиционных материалов. Создание многофазной матрицы позволяет получать композиты с различными свойствами различного функционального назначения.

По структуре наполнителя композиционные материалы бывают: волокнистые (армированы волокнами и нитевидными кристаллами), слоистые (армированы пленками, пластинками, слоистыми наполнителями), дисперсноармированные, или дисперсноупрочненные (с наполнителем в виде тонкодисперсных частиц) [4]. Матрица в композиционных материалах обеспечивает монолитность материала, передачу и распределение напряжения по всему объему материала, определяет устойчивость материала к воздействию внешней среды и химическую стойкость, фиксирует форму изделия. Выбор материала матрицы композита определяет методы изготовления и параметры технологических процессов получения изделий из композитов [5].

Армирующие наполнители воспринимают основную долю нагрузки в композитах под действием внешних нагрузок. Армирование непрерывными наполнителями, в виде волокон, нитей, жгутов и т.д., позволяет достичь более высокой степени упрочнения хрупких матриц, по сравнению с дискретными или дисперсными наполнителями, однако характеризуются сложностью и высокой стоимостью изготовления как непосредственно наполнителей, так и композитов на их основе. В связи с этим все больший интерес разработчиков привлекают дисперсионно упрочненные композиты, которые также успешно могут быть использованы в качестве окислительно-, химически- и эрозионно-стойких материалов при температурах, в зависимости от состава, выше 2000 °С для создания авиационной, космической и ракетной техники, отопительных систем, теплоэлектростанций, а также в технологиях атомной энергетики, в химической и нефтехимической промышленности.

#### *Композиты с металлической матрицей*

Композиты, в которых матрицей является металл или сплав металла (например Al, Mg, Ni и их сплавы) разделяют на армированные волокнами (волокнистые композиты) и наполненные тонкодисперсными частицами, не растворяющимися в основном металле (дисперсно-упрочненные композиты) [6]. Наиболее часто композиты с металлической матрицей представляют слоистую структуру, в которой каждый слой армирован большим количеством волокон. Волокна уменьшают скорость распространения трещин, зарождающихся в матрице, при этом практически полностью отсутствует явление внезапного хрупкого разрушения. Типичными композитами с металлической матрицей являются бороалюминий (волокно бора – матрица на основе алюминиевых сплавов), углеалюминий (композиты с углеволокном), композиты с волокном карбида кремния в титановой или титан-алюминидной матрице, оксидные волокна в матрице на основе никеля. Композиты с металлической матрицей сохраняют свои свойства и остаются стабильными при температурах до 1000 °С [7] (рисунок 1.1).

Композиты с металлической матрицей в отличие от композитов с полимерной матрицей обладают большей прочностью и жаростойкостью, что позволяет сократить массу элементов конструкции и могут использоваться при более высоких температурах, но они менее пластичны.

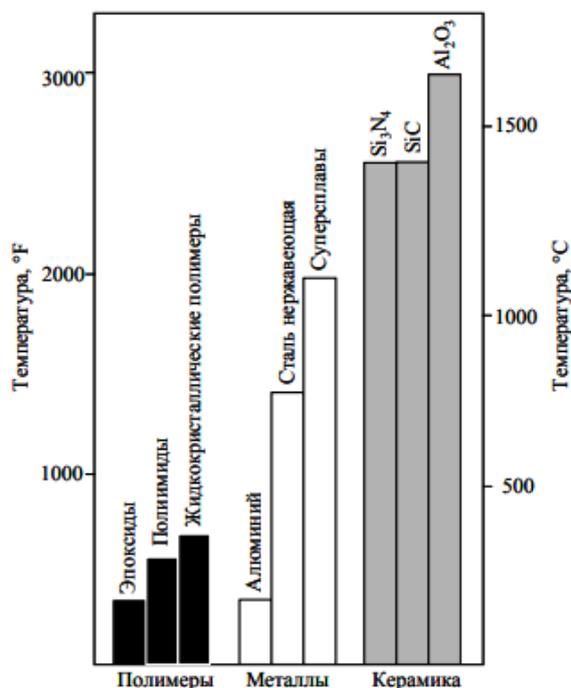


Рисунок 1.1 – Максимальная температура применения конструкционных материалов [8]

### *Композиты с полимерной матрицей*

Композиты, в которых матрицей служит полимерный материал, являются одним из самых многочисленных и разнообразных видов материалов [6]. В качестве матрицы при создании композиционных материалов данного вида используются полимеры самых разных типов: термопласты, реактопласты, эластомеры. Свойства полимерных композитов (прочностные, деформационные, ударные, упругостные, температурные, реологические, адгезионные, электрические, фрикционные, теплопроводные) [9] уникальны и сильно меняются при очень малых концентрациях наполнителя за счет большой удельной поверхности, но работают при температурах, не выше 450 °C [7] (рисунок 1.1).

Наиболее активно развивается новая область материаловедения за счет создания нанокompозитов на основе полимерной матрицы, но повышающиеся требования к конструкциям авиационной и ракетно-космической техники,

тепловой и атомной энергетики катализируют разработки в области высокотемпературных композитов на основе керамики.

### *Композиты с керамической матрицей*

Впервые керамоматричные композиты (КМК) были получены в 60-х годах XX века. В сравнении с полимерными и металлическими композиционными материалами имеют следующие преимущества: высокие механические свойства в сочетании с повышенными температурами эксплуатации свыше 1000 °С [7] (рисунок 1.1), а также обладают высокой термо- и износостойкостью и стойкостью к воздействию агрессивных сред, термостабильностью фазового состава. Существенной особенностью отличающей КМК от традиционных материалов является механизм разрушения при воздействии нагрузок. Процесс роста трещин, приводящих к разрушению материала ограничен гетерогенной структурой КМК, различием в условиях нагружения армирующих волокон и матрицы, наличием межфазной границы раздела. Низкая скорость распространения трещин в керамических материалах обеспечивает повышение надежности и долговечности конструкций из КМК.

Структуру, фазовый состав и эксплуатационные характеристики керамоматричных материалов можно изменять в широком диапазоне, варьируя соотношением компонентов матрицы и вводимой добавкой, обеспечивающей растягивающие непрерывные структуры вокруг зерен матрицы композита в виде коротких вытянутых структур. Считается [10], что вытянутые элементы структур позволяют исключить внезапное хрупкое разрушение материала за счет действия различных механизмов диссипации энергии разрушения вовремя развития трещины.

Большинство исследований направлены на разработку способов получения КМК для преодоления хрупкости, присущей керамической матрице [11,12], за счет упрочнения армирующими и упрочняющими добавками при этом улучшая другие свойства, такие как электрическая проводимость, тепловой коэффициент расширения, твердость и устойчивость к резкому нагреву. Получение материалов с такими свойствами совместно с присущими традиционным керамическим

материалам высокотемпературной стабильности, устойчивости к коррозии и малой плотности делают КМК перспективными конструкционными материалами.

Исследования, связанные с созданием керамоматричных композиционных материалов, относятся к мировым трендам в области создания военной, автомобильной, авиационной и космической техники, так как их использование снижает массу конструкции и эксплуатационные расходы и улучшает технические характеристики и их эксплуатационные свойства [3]. Важной задачей, особенно для космической техники, является обеспечение малого веса в комплексе с повышенными физико-механическими и радиационно-защитными характеристиками изделий.

### 1.1.1 Керамические композиционные материалы на основе кислородной матрицы

В отечественной и зарубежной практике в качестве оксидной матрицы КМК широко используется оксид алюминия ( $Al_2O_3$ ) [13] и циркония ( $ZrO_2$ ), обладая комплексом характеристик (таблица 1.1): повышенные твердость, огнеупорность, износостойкостью, химической и коррозионной стойкостью при высоких температурах эксплуатации, высокая механическая прочность, которая снижается при температурах выше 1500 К, что делает невозможным использование подобных материалов при высоких температурах [14].

Таблица 1.1 – Физико-механические и физические свойства

Характеристика	Материал				
	$ZrO_2(Y_2O_3)$	$Al_2O_3-ZrO_2$	$Al_2O_3$	SiC	$MgAl_2O_4$
Плотность, г/см <sup>3</sup>	6,0-6,05	4,5-4,6	3,8-3,9	3,12-3,17	3,57-3,72
Предел прочности при изгибе, МПа	750-1050	550-750	300-350	350-450	250-350
Твердость по Виккерсу, ГПа	12-13	15-17	19-21	23-28	20
Трещиностойкость, МПа·м <sup>1/2</sup>	8,0-10,0	6,0-8,0	3,0-3,5	3-4	2,0
Модуль Юнга, ГПа	200-210	310-340	370-380	390-420	230

### *Матрица на основе оксида алюминия*

Оксид алюминия в модификации  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  называется корундом, известны  $\beta$ -,  $\gamma$ - и  $\kappa$ - модификации оксида алюминия, которые переходят в  $\alpha$ -форму при нагревании до 1100-1600 °С. Температура плавления оксида алюминия 2044 °С, температура кипения – 2980 °С, твердость сравнима только с твердостью алмаза, по шкале Мооса она равна 9 [15]. Интерес к оксиду алюминия обусловлен уникальностью его свойств (высокие термостойкость, твердость и теплоизоляционные свойства, химическая инертность) и доступности сырья, обеспечивающих его широкое применение в качестве конструкционного материала в различных областях, включая авиакосмическую и оборонную технику. Однако высокая трещиностойкость, присущая керамике [16, 17] снижает надежность композитов на их основе, поэтому необходимо разрабатывать новые усовершенствованные и упрочненные составы композитной шихты или улучшенные способы получения корундового композита, для их применения в оборонной промышленности, энергетике, химии, машиностроении, электронной и электротехнической промышленности.

Существуют два основных подхода к повышению прочности оксидной керамики: измельчение исходных порошков и введение упрочняющих или армирующих добавок.

Измельчение исходных порошков обеспечивает высокую прочность и твердость, однако только крупное зерно и высокое отношение длины зерна к его размеру может улучшить ударную вязкость, что позволит отражать трещины более эффективно [18]. Удлинение и увеличение зерна улучшает ударную вязкость, но приводит к потерям твердости и прочности. Исходя из этого введение упрочняющих или армирующих добавок является наиболее подходящим для создания композиционной керамики.

Для получения высоких эксплуатационных свойств, снижения температуры спекания и для уменьшения роста кристаллов  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в процессе обжига, композитная шихта включает различные упрочняющие добавки ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$  и др.) [19, 20]. В результате получают керамоматричные композиты

устойчивые к воздействию рабочих температур до 1450 °С при высоких давлениях рабочего газа и к условиям резкого охлаждения нагретых деталей, что позволяет повысить прочность и термостойкость материала при сохранении электроизоляционных свойств; получить высокие прочностные характеристики: предел прочности  $1262 \pm 20$  МПа и вязкость разрушения  $9$  МПа/м<sup>1/2</sup>, и может успешно использоваться в экстремальных условиях высоких термоциклических нагрузок при температурах до 1500°С на воздухе.

### *Матрица на основе диоксида циркония*

Керамика из диоксида циркония ( $ZrO_2$ ) обладает рекордно высокими прочностью при изгибе и ударной вязкостью, низкой теплопроводностью и очень высокой температурой начала деформации под нагрузкой (таблица 1.1). Самое главное его отличие от других керамических материалов в том, что диоксид циркония обладает высокой устойчивостью к распространению трещин. Однако, применение чистого диоксида циркония ограничивается из-за полиморфности, так как коэффициент линейного расширения материала сильно зависит от температуры. Диоксид циркония имеет температуру плавления 2715°С и температуру кипения 4300 ° С и при этом не теряет прочные характеристики. Но с повышением температуры он модифицируется в другие фазовые состояния (рисунок 1.2). Чистый диоксид циркония находится в моноклинной фазе ( $m-ZrO_2$ ) при комнатной температуре. При нагревании от 1400 до 2570 К происходит переход в тетрагональную фазу ( $t-ZrO_2$ ) при этом происходит увеличение объёма практически на 7%, что приводит к появлению микротрещин. Поэтому изделия из чистой двуокиси циркония нельзя получить. При нагреве свыше 2570 К образуется кубическая фаза ( $c-ZrO_2$ ) [21]. Кубический  $ZrO_2$  благодаря своим электротехническим, механическим, химическим свойствам, повышенными радиационной и коррозионной стойкостью, нашёл применения в качестве топливных ячеек, нагревателей высокотемпературных печей в энергетике, электротехнике и химической промышленности.

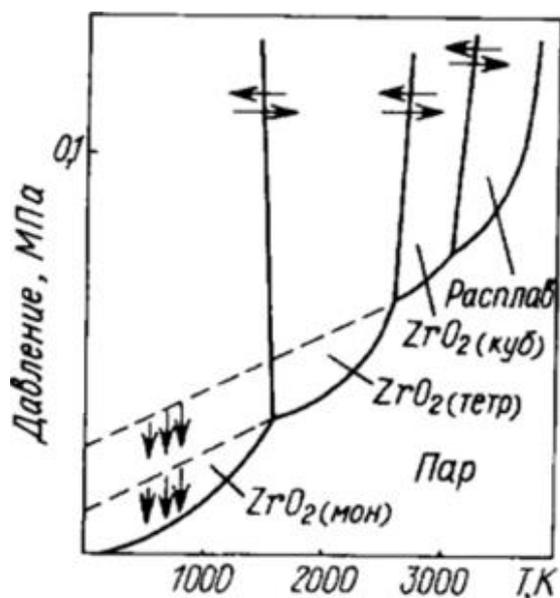


Рисунок 1.2 – Кристаллические фазы диоксида циркония [21]

Для устранения полиморфности диоксида циркония широко распространен метод стабилизации кубической фазы  $ZrO_2$  при помощи введения оксидов  $MgO$ ,  $CaO$ ,  $Y_2O_3$  и др. с образованием твердых растворов замещения [21], при этом кристаллическая решетка  $ZrO_2$  приобретает устойчивость при термообработке вплоть до температуры плавления. Стабилизаторами для диоксида циркония могут быть лишь те, кто имеет легирующий оксид соответствующего размера иона металла, и образует твердый раствор с диоксидом циркония. Таким параметрам, фактически, отвечают лишь оксиды редкоземельных металлов ( $Y_2O_3$ ,  $Yb_2O_3$ ,  $CeO_2$ ).

Как показывают исследования, наиболее устойчивыми являются твердые растворы  $Y_2O_3$  в  $ZrO_2$  [22]. Добавление стабилизирующих оксидов к чистому диоксиду циркония подавляет фазовые трансформации материала. Добавление стабилизатора, такого как иттрий (оксид иттрия,  $Y_2O_3$ ), приводит к получению стабилизированного диоксида циркония. Часть из диоксида циркония, остается стабильной, так как она перемещается из своей моноклинной фазы в свою тетрагональную фазу и обратно, что приводит к уменьшенному расширению и минимальному распространению трещин [23]. Если оксид циркония полностью стабилизирован, то способность к переходу утрачивается, и механизм упрочнения не активируется, несмотря на присутствие  $ZrO_2$  в композите. Частично стабилизированный диоксид циркония (ЧСДЦ) используют для получения

керамических материалов с повышенной прочностью при изгибе и трещиностойкостью [24, 25].

Обычно для стабилизации в  $ZrO_2$  вводят около 10 мол. %  $Y_2O_3$ . Образующийся таким образом твердый раствор имеет кубическую решетку [21]. Увеличение вклада фазового превращения  $ZrO_2$  за счёт адаптации содержания стабилизатора  $Y_2O_3$  не только увеличивает критическую вязкость разрушения материала, но и инициирует замедление роста трещин.

Таким образом, диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия благодаря своим свойствам (высокая прочность и вязкость разрушения, малые коэффициенты трения, износостойкость, химическая и биологическая инертность), является отличным материалом для получения керамических материалов с повышенной прочностью при изгибе и трещиностойкостью.

Ещё один способ стабилизации диоксида циркония является его введение в матрицы различных материалов ( $Si_3N_4$ ,  $Al_2O_3$ , муллит), но наилучшие прочностные характеристики (прочность при изгибе до 1000 МПа, трещиностойкость  $7 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ ) получаются в системе  $Al_2O_3-ZrO_2$  (таблица 1.1). В данной системе практически отсутствует взаимная растворимость компонентов, что исключает появление в материале промежуточных нежелательных фаз [26]. После спекания, в системе  $Al_2O_3-ZrO_2$  образуется жесткая корундовая матрица, которая удерживает дисперсные включения  $t-ZrO_2$ , за счет того, что модуля упругости корунда выше, чем у диоксида циркония, вследствие чего частицы  $t-ZrO_2$  находятся в поле сжимающих напряжений и остаются стабильными после охлаждения спеченного материала.

Однако рабочая температура таких материалов ограничена областью 800-1000°C, так как при температурах, превышающих температуру  $t-m$  перехода, резко снижаются прочность и трещиностойкость, появляется склонности к высокотемпературной ползучести, при высоких значениях температурного коэффициента линейного расширения ( $8 \cdot 10^5 \text{ K}^{-1}$ ), что ограничивает их стойкость к термоциклическим нагрузкам [18].

*Матрица на основе эвтектической системы*

Керамика на основе эвтектических составов  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  и  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  (таблица 1.1) имеет широкое применение для получения различных видов конструкционной керамики, за счет эффекта торможения трещины на границе раздела фаз. Твердость и теплопроводность таких материалов превосходит показатели чистых оксида алюминия и диоксида циркония. Такие материалы сохраняют свои прочностные свойства до  $1300^\circ\text{C}$ , но возникает вероятность ползучести, при незначительных изменениях структуры материала. Поэтому необходимо дополнительное армирование эвтектических систем. Для данного вида керамики характерен предел прочности на изгиб порядка 800-1000 МПа, что почти в два раза больше относительно обычных технических материалов из оксида алюминия (таблица 1.1).

Изобретение [27] предлагает получение керамических материалов системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  с высокой прочностью (до 720 МПа) и микротвердостью (до 19 ГПа), при температуре  $1400^\circ\text{C}$ , при этом конечная пористость композита составляет 1,5-2,5 %.

В работе [28] представлено спеканием нанокompозитов  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{-Al}_2\text{O}_3$  методом ИПС при температуре  $1450^\circ\text{C}$ .

Было проведено сравнение керамических материалов из быстроотверждающихся или направленно отвержденных эвтектических расплавов  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  [29]. Получены беспористые трехфазные композиты из  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , стабилизированного  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , и YAG с размерами зерен от 0,4 до 0,8 мкм. Выдержка при  $1500^\circ\text{C}$  в течение 96 ч привел к размерам зерен 0,5-1,8 мкм. Твердость 19 ГПа и прочность при четырехточечном изгибе 282 МПа, вязкость разрушения составляла от 2,3 до  $4,7 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ . Прочность и вязкость разрушения исследованных образцов ниже, чем у некоторых композитов, полученных направленной или быстрой кристаллизацией эвтектических расплавов. Однако изучение структура межзеренных трещин в спеченной керамике показывают, что прочность полученных керамических микрокомпозитов может быть существенно

повышена и стать сопоставимой с композитами, полученными кристаллизацией эвтектических расплавов.

Керамика, полученная направленной кристаллизацией эвтектических расплавов, такая как  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ , является перспективным конструкционным материалом для применений в жестких условиях воздействия сверхвысоких температур. В [30] при использовании 3D-печати с одновременным нагревом были изготовлены образцы композитов  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  эвтектического состава с высокой трещиностойкостью, микротвердость и вязкость разрушения 16,7 ГПа и  $4,5 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ , соответственно.

В работе [31] эвтектическая структура ( $60,8\text{Al}_2\text{O}_3$ ;  $39,2 \text{ ZrO}_2$ ;  $(9,5\text{Y}_2\text{O}_3)$ ) получена методом плавающей зоны с лазерным нагревом.

В качестве добавок в композиты на основе оксида алюминия, упрочненного диоксидом циркония, стабилизированного иттрием (10, 20, 30%) [32], вводятся УНТ. Композит получают методом искрового плазменного спекания при  $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Керамические матрицы на основе оксида алюминия или эвтектики широко используются в качестве конструкционного материала [33, 34], позволяющего существенно повысить уровень защитных и эксплуатационных свойств [35] и применяется в машиностроении, в изделиях авиационно-космической техники, а промышленной, потребительской и медицинской электронике.

Керамоматричные композиты на основе оксида алюминия, на основе эвтектической композиции в системе  $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$  могут быть использованы в броневых материалах, позволяющих обеспечить надежную защиту индивидуального персонала военнослужащих, военной техники (вертолетов, бронетехники), временных командных пунктов, техники военно-морских войск.

Керамоматричные композиты на основе эвтектической композиции в системе могут быть использованы для создания перспективных двигательных систем ЖРД (жидкостно-реактивных двигателей), а именно, изготовления теплонагруженных и неохлаждаемых элементов ЖРД. Экономическая эффективность определяется заменой металлоконструкций на облегченные (уменьшением веса конструкций в 2,5-3 раза) композиционные материалы.

### **1.1.2 Керамические композиционные материалы на основе бескислородной матрицы**

При создании конструкций и оборудования авиационной и космической техники керамоматричные композиты на основе бескислородной керамики используются для изготовления теплонагруженных узлов и деталей конструкционного назначения с рабочей температурой до 1800 °С в окислительной среде. Они обладают низкой удельной массой (в 2-3 раза легче сталей), повышенной эрозионной, химической и коррозионной стойкостью в агрессивных средах, наряду с достаточной прочностью и относительно низкой плотностью обладают повышенной трещиностойкостью, устойчивостью к термоудару, низким коэффициентом трения. В таблице 1.2 приведены требуемые характеристики, обеспечивающие надежную работу газовых турбин и дизельных двигателей при замене металла на керамику.

Перспективность применения композиционного керамического материала при изготовлении деталей и теплонапряженных узлов конструкций обусловлена многими факторами, среди которых наиболее важными являются:

- доступность сырья, в том числе для получения бескислородных керамических соединений, которые с успехом могут заменить дефицитные металлы и сплавы, а также менее энергоемкая технология изготовления керамических деталей по сравнению с производством металлических жаростойких сплавов и изделий из них;

- керамические материалы характеризуются минимальными и даже отрицательными значениями температурного коэффициента линейного расширения;

- более высокая коррозионно-эрозионная стойкость и устойчивость к радиационным воздействиям, превосходящая аналогичные показатели для металлов, что обуславливает долговечность керамических конструкций в агрессивных средах;

- возможность создания разнообразных по эксплуатационным характеристикам композиционных материалов в пределах одной и той же химической композиции.

Таблица 1.2 – Характеристика узлов газовых турбин и дизельных двигателей

Область применения	Детали	Требуемые характеристики
Газовая турбина	Статор	Прочность на изгиб при 1500 К $\geq$ 300-400 МПа, стойкость к термоудару, стойкость к окислению
	Ротор	Прочность на изгиб при 1500 К $\geq$ 300-400 МПа, стойкость к термоудару 1000 К/с, стойкость к окислению
Детали двигателя	Наружный обод рабочего колеса	Прочность на изгиб при 1500 К $\geq$ 300-400 МПа, стойкость к термоудару, стойкость к окислению
	Предкамера сгорания	Прочность на изгиб 450 МПа при 1250 К, ТКЛР $\leq 4,5 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$
Клапанный механизм	Впускной клапан Выпускной клапан	Прочность на изгиб 500 МПа, стойкость к термоудару, плотность прилегания, коррозионная стойкость
	Конец клапанного коромысла, толкателя, толкателя клапана	Износостойкость не менее 20 мкм, прочность при сжатии до 1000 МПа, коррозионная стойкость, твердость $\geq$ 18 ГПа

Согласно материаловедческой температурной шкале природных и искусственных материалов тугоплавкие керамические соединения [36] занимают самую высокую позицию и являются наиболее перспективными для создания высокотемпературных материалов. Неметаллические тугоплавкие соединения обладают ковалентным типом связи (карбиды, бориды) что обеспечивает их температуру плавления до 3000-3500 °С [37]. При этом они обладают химической инертностью в агрессивных средах и имеют высокую термостойкость и микротвердость. При создании высокотемпературных материалов основная задача

– это обеспечение отсутствия окисления при температурах до 2000 К в условиях воздействия газового потока, содержащего кислород.

Для авиакосмической техники и теплонапряженных изделий ЖРД стратегически важными являются керамические материалы на основе бескислородных соединений, из которых наиболее перспективны  $ZrB_2$  и SiC.

#### *Керамика на основе диборида циркония $ZrB_2$*

Диборид циркония ( $ZrB_2$ ) относится к классу материалов, известному как сверхвысокотемпературная керамика, температура плавления которой превышает 3000 °С. Они обладают высокой термомеханической прочностью, химической стойкостью и высокой теплопроводностью, что делает их материалами для термозащитных систем, огнеупоров и высокотемпературной энергии [38-39]. Из-за их высокой степени ковалентности химической связи спекание монокристаллических сверхвысокотемпературных керамик затруднено без использования добавок. Для достижения заметной диффузии, необходимой для уплотнения, требуются температуры ~2000 °С [40]. Для преодоления этих препятствий используют технологии с приложением внешнего давления и быстрого нагрева, такие как искровое плазменное спекание (ИПС). Для ускорения диффузионного массопереноса, необходимого для спекания, применяют добавки высокодисперсных порошков тугоплавких металлов, таких как Mo и Nb (10-25 об. %) или силицидов Zr, Ti, Mo, Ta (до 20 об. %), что приводит к образованию жидкой фазы при спекании керамики [41-43]. Однако такие добавки при сверхвысоких рабочих температурах могут образовывать жидкие фазы, что может приводить к деформации керамики.

#### *Керамика на основе карбида бора*

Карбид бора ( $B_4C$ ) среди известных в настоящее время тугоплавких соединений является одним из наиболее твердых, химически и термически устойчивым материалом благодаря наличию сильных ковалентных химических связей между атомами в его кристаллических решетках. Эта особенность

определяет физическо-химические свойства  $B_4C$ : модуль упругости 450 ГПа, микротвердость 55-56 ГПа, температура плавления 2450 °С. Среди других тугоплавких соединений с преимущественно ковалентным типом химической связи карбид бора, при существенно более низкой удельной массе (теоретической плотности) по сравнению с карбидом кремния, превышает его по твердости, уступая лишь алмазу и кубическому нитриду бора.

Керамику из  $B_4C$ , используемую в износостойких компонентах и броневых керамических материалах из-за его высокой твердости и низкой удельной массы, обычно спекают с помощью горячего прессования, при этом  $B_4C$  имеет плотность, приближающуюся к теоретической, однако технология горячего прессования дорогая и мало производительна, а продукты обычно имеют простые формы. В последнее время  $B_4C$  спекают без применения внешнего давления с использованием различных добавок для увеличения диффузионного массопереноса. Однако эти добавки оказывают негативное влияние на механические свойства  $B_4C$  [44]. Даже с добавками керамика из  $B_4C$  может сохранять достаточно высокую пористость, которая понижает его механические свойства.

#### *Керамика на основе карбида кремния*

Карбид кремния обладает уникальными свойствами (таблица 1.1) - сравнительно низкой плотностью при оптимальном сочетании высоких показателей твердости, модуля упругости, теплопроводностью, сопротивлением окислению при температурах до 1550 °С, износостойкостью, устойчивостью к радиационным воздействиям, коррозионно-эрозионной стойкостью по сравнению с металлическими сплавами. Температура плавления карбида кремния  $> 2800$  К, поэтому он подходит для создания конструкционных материалов при работе в области температур  $\geq 2000$  К. Карбид кремния обладает химической инертностью, тогда как, например оксидные и бескислородные соединения титана характеризуются повышенной химической активностью и недостаточной фазовой стабильностью. Карбид кремния характеризуется тенденцией роста механической

прочности при повышении температуры, но недостаточная окислительная стойкость ограничивает ресурс его использования. Карбид кремния находит широкое применение в ядерной энергетике, авиационной и ракетно-космической технике, химической и огнеупорной промышленности, является идеальным высокотемпературным конструкционным материалом. Повышение термической стойкости, прочности и вязкости разрушения композиционных керамических материалов достигают за счет использования дисперсно-упрочняющих частиц, а также фаз, способных претерпевать объемные изменения под нагрузкой.

Синтез керамики на основе карбида кремния требует высоких температур. Спекание без добавок при 2150-2200 °С не позволяет получать беспористые изделия из-за низких коэффициентов диффузии, и высокой летучести карбида кремния при этих температурах. Поэтому необходимо создавать новые виды материалов, которые при более низких температурах спекания будут обладать высокими физико-механическими характеристиками при этом способ их изготовления должен быть менее энерго- и ресурсоемким [45].

Предлагаются различные виды бескислородных и оксидных добавок для керамики на основе карбида кремния. Выбор оксидных добавок для спекания карбида кремния вытекает из термодинамического анализа, и такие оксиды как  $MgAl_2O_4$ ,  $BeO$ ,  $HfO_2$  наиболее стабильны и не способствуют разложению карбида кремния при спекании [46]. Оксиды циркония, кальция, магния наоборот способствуют диссоциации карбида кремния на металл и углерод. В большинстве случаев некоторые добавки, активирующие процесс спекания  $SiC$ , могут приводить к снижению высокотемпературной прочности, это бескислородные добавки и добавкам, образующие жидкую фазу, вследствие образования в межзеренных промежутках газообразных продуктов реакции и разупрочняющей стеклофазы. Такое влияние находится в прямой зависимости от содержания кислорода в порошке карбида кремния. Бескислородные добавки, такие как бор позволяют получить композит с высокими значениями твердости, трещиностойкости и жаростойкости для изделий турбины авиационного двигателя. Введение в карбид кремния добавки бора позволяет получить композит со следующими свойствами:

плотность  $3,12 \text{ г/см}^3$ , твердостью  $31,9 \text{ ГПа}$  и коэффициентом трещиностойкости  $5,7 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$  [47].

С повышением температуры большинство поликристаллических материалов теряет свою механическую прочность. Влияние оказывают процессы диффузии при высоких температурах и последующая рекристаллизация материала, приводящие к деформации. Влияние температуры на прочность композитов на основе SiC имеет специфический характер. С повышением температуры прочность заметно возрастает. Введение оксидных добавок позволяет интенсифицировать процесс спекания, приведет к стабильности свойств, в том числе и механических при работе в окислительной атмосфере с повышением температуры.

Введение в состав добавок нанопорошка диоксида циркония или алюмомагнезиальной шпинели, обеспечивает объемное экранирование от окисления частиц бескислородного соединения и позволяет использовать изделия из этих керамических материалов в условиях воздействия скоростного газового потока при скорости до  $360 \text{ м/с}$  в присутствии ионизированного кислорода при температурах до  $2100 \text{ К}$ , а также снизит температуру спекания керамики на основе карбида кремния.

Известны композиционные керамические материалы китайских, японских, американских разработчиков на основе карбида кремния с добавками дисперсно-упрочняющих частиц нитрида кремния, диборида циркония, нитрида бора с повышенной устойчивостью к термоудару и высокими трибологическими характеристиками, прочность этих материалов достигает  $800 \text{ МПа}$ , твердость  $15-18 \text{ ГПа}$ , вязкость разрушения  $5-6 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ .

Однако окисляемость карбидных соединений не позволяет использовать бескислородные материалы при высоких температурах на воздухе без использования оксидных компонентов, или их эксплуатация возможна только в защитной атмосфере или в вакууме.

Высокая окислительная стойкость композиционных материалов в системе SiC-AlON, характеризующихся плотностью  $3-3,1 \text{ г/см}^3$ , прочностью  $380-550 \text{ МПа}$  и трещиностойкостью  $3-4,3 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ , твердостью  $13-15 \text{ ГПа}$ , обусловлена

наличием в составе оксинитрида алюминия, который защищает кристаллы SiC от окисления [48].

Для увеличения и стабилизации механических показателей композитов на основе карбида кремния, как прочность, трещиностойкость и модуль упругости применяют методы армирования керамики с помощью волокон, проволоки, нанотрубок. Введение в состав керамических материалов УНТ в различных количествах открывает возможности применения этих видов керамики не только в качестве изделий авиакосмической техники, но и в качестве броневой керамики, так как повышаются значения модуля упругости, прочности и трещиностойкости.

Важным технологическим условием является равномерность распределения волокон в матрице. Покрывающим компонентом в данном случае выступает матрица, предотвращая агрегацию армирующего компонента. Считается, что прочные керамические волокна позволяют исключить внезапное хрупкое разрушение материала за счет действия различных механизмов диссипации энергии разрушения вовремя развития трещины.

Основным критерием выбора волокон считается их термическая стойкость. Волокна оказывают сопротивление раскрытию трещины в матрице за счет сил трения на границах раздела волокно-матрица. Однако существуют такие максимальные напряжения, выше которых будет происходить одновременный разрыв волокон и растрескивание матрицы. В то же время дисперсно-упрочняющие частицы имеют ряд преимуществ по сравнению с непрерывными волокнами, поскольку не склонны к образованию переплетенных агломератов и к ориентированию, из-за чего керамические материалы становятся анизотропными и соответственно более стойкими в термонапряженных условиях термоудара. Сочетание дисперсно-упрочняющих частиц и волокон обеспечит повышение механические свойства и стабильность при высокотемпературном нагреве. Оксидная добавка позволяет повысить окислительную устойчивость композиционного материала в целом за счет объемного экранирования от окисления.

Керамоматричные композиты на основе бескислородной керамической матрицы карбида кремния, армированного УНТ, упрочненной экранирующей добавкой из алюмомагнезиальной шпинели могут быть использованы для создания перспективных систем ЖРД (жидкостных реактивных двигателей), а именно, для изготовления теплонагруженных неохлаждаемых элементов камеры сгорания - сопла, вкладышей в критическом сечении элементов камеры сгорания, а также сегментов конструкции жаровых труб газотурбинных двигателей [49, 50].

КМК содержат матрицу на основе SiC, армированную волокнами УНТ, что обеспечивает высокую трещиностойкость, прочность композитов УНТ/SiC, однако их срок службы значительно ниже но, оксидные экранирующие добавки в КМК на основе бескислородных матриц повышают устойчивость к окислению, увеличивая рабочие температуры теплонагруженных неохлаждаемых элементов камеры сгорания.

Большое количество работ посвящено модификации состава матрицы для повышения температурной, окислительной, абляционной стойкости композита и сохранения исходной прочности после ее воздействия, что позволяет повысить надежность и ресурс изделий, предлагаются керамические композиционные материалы [51-56] различных составов, содержащие: Si, C, SiB<sub>4</sub>, SiC, SiO<sub>2</sub>, MgO, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, HfO<sub>2</sub>, B, B<sub>4</sub>C, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiN, ZrC и другие. Создание гибридных керамических матриц открывает возможность получения композитов с высокими и ультравысокими температурами эксплуатации выше 2000 °С, в некоторых случаях до 3000 °С, но с ограничениями по времени эксплуатации.

Создание ультравысокотемпературных композитов происходит методом горячего прессования и крекинга прекурсора [57], искрового плазменного спекания [58], реакционной синтеза (in situ) [59], методом инфильтрации реакционной расплава [60]. Такие материалы имеют широкую перспективу применения в экстремальных условиях, таких как гиперзвуковой скоростной полет, аэрокосмические полеты, ракетные силовые установки.

На основании вышеизложенного делаем вывод о выборе карбида кремния в качестве исходного материала для получения композиционных материалов на его основе.

### 1.1.3 Упрочняющие и армирующие добавки

#### *Металлические частицы*

Керамические матрицы, армированные дисперсными металлическими частицами, называются керметами [61]. Керметы обладают свойствами металлов и керамики высокой износо- и термостойкостью, прочностью повышенной теплопроводностью и антикоррозионными свойствами, но прочность материала зачастую снижается. Композиции на основе сплавов оксида алюминия используются в работе при температуре 450-630 °С, на основе карбида титана, бора и кремния при температурах свыше 1000 °С. Упрочненные композиционные материалы с металлической матрицей получают методами порошковой металлургии или вводя порошок наполнителя в расплавленный металл [62]. Керметы применяются как тепловыделяющие элементы атомных реакторов на основе оксида урана, фрикционные материалы для тормозных устройств.

#### *Керамические частицы*

Наночастицы карбида кремния получают различными методами: получение в газовой, жидких фазах и с участием плазмы и др. [63]. Среди методов, используемых для синтеза керамических наночастиц, золь-гель метод считают одним из наиболее распространенных и эффективных [64].

Введение в состав композита с матрицей из микроразмерных частиц карбида кремния, армированной наночастицами карбида кремния, может приводить к формированию специфической структуры материала по типу «композит в композите». С одной стороны, композитом является дисперсионно – упрочненный нанокompозит типа «микро/нано». С другой стороны, композиционным является весь керамический материал, содержащий 50 об. % наночастиц карбида кремния. Такая сложная структура композита приводила к существенному улучшению

физико-механических свойств материала. Помимо размера частиц SiC, значительное влияние на спекание и свойства исследуемых композитов оказывает дефектность кристаллической решетки исходных материалов. Нанодисперсный порошок карбида кремния обладает наиболее дефектной кристаллической решеткой по сравнению с решеткой карбида кремния, полученного методом Ачессона. Плазмохимический метод получения наночастиц карбида кремния позволяет синтезировать наиболее дефектные и активные к спеканию порошки, поскольку процесс протекает при максимально неравновесных условиях [45].

С появлением теплостойких керамических волокон и усов карбида кремния исследования в области армирования керамических материалов активизировались. Композит с матрицей оксида алюминия и содержание усов карбида кремния от 10 до 25%об. получают методом жидкофазного литья, который используется для изготовления режущей керамики за счет увеличения Модуль Юнга таких композитов до 400 ГПа [65]. Введение усов карбида кремния в матрицу оксида алюминия снижает коэффициент теплового расширения, увеличивает теплопроводность и вязкость разрушения материала, значительно повышается стойкость к тепловым ударам.

#### *Углеродные нанотрубки*

Углеродные материалы представлены широким спектром различных видов: углеродные волокна, нановолокна, графены, фуллерены, нанотрубки, наностержни, графитовые усы, сажа (технический углерод), аморфный углерод и т.д. С момента своего открытия [66] наиболее перспективными для использования в качестве армирующей фазы для композитов являются углеродные волокна и углеродные нанотрубки, характеризующиеся высокими механическими свойствами.

Углеродные нанотрубки – кристаллическая форма углерода в  $sp^2$  - гибридном состоянии, по структуре представляющая собой свернутую в цилиндр графеновую плоскость диаметром в несколько нанометров и длиной от одного микрона до нескольких сантиметров [67]. Однослойные углеродные нанотрубки образуются

сворачиванием графита в цилиндр с соединением его сторон без шва. Существует три варианта таких соединений, отличающихся направлением двумерного вектора, который соединяет две эквивалентные точки на графите, совпадающие при его сворачивании в цилиндр. Данный вектор называется вектором хиральности. На рисунке 1.3 схематично изображены три варианта строения однослойной углеродной нанотрубки: «кресло», «зигзаг» и хиральные [68].

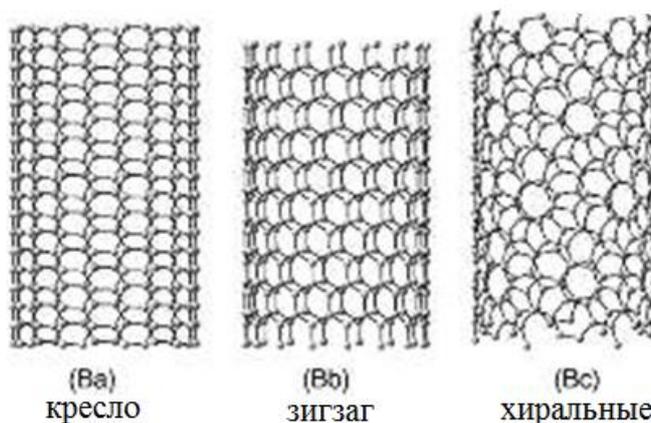


Рисунок 1.3 – Схема строения однослойной углеродной нанотрубки

Многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) образованы несколькими вложенными друг в друга однослойными нанотрубками. Количество слоев в многослойных трубках составляет порядка 10. На рисунке 1.4 показаны структуры МУНТ.

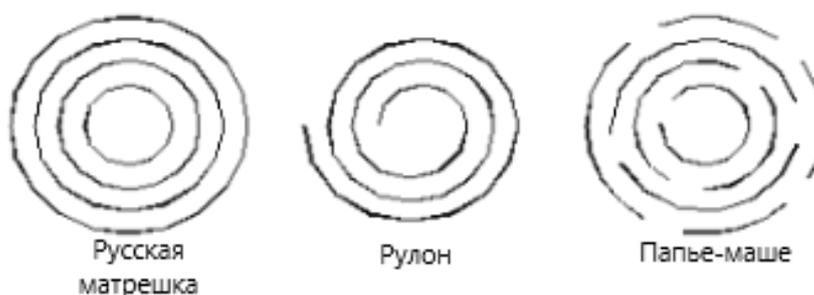


Рисунок 1.4 – Модели строения МУНТ

Модель «русская матрешка» является совершенной структурой МУНТ, такая структура формируется при синтезах, обеспечивающих отжиг возможных дефектов. Модели «рулон» («свернутый ковер») или «папье-маше» образуются в том случае, когда при синтезе УНТ создаются условия образования большого

количества дефектов. Стоит отметить, что у бездефектных МУНТ расстояние между слоями приближено к межслоевому расстоянию графита (0,34 нм), и межслоевое расстояние в 0,4-0,5 нм имеют МУНТ с дефектами. Можно сказать, что МУНТ схожи по строению с фуллеренами, имеющими луковичную структуру.

УНТ относятся к наиболее жестким и прочным волокнам, модуль Юнга выше 1 ТПа, и прочностью на разрыв до 63 ГПа [69-71]. В таблице 1.3 представлено сравнение свойств нанотрубок с близкими по прочности материалами [72]. Теплопроводность индивидуальных ОУНТ очень высока. При комнатной температуре их теплопроводность составляет 6,6 кВт/(м·К). Измеренные значения теплопроводности массивов УНТ заметно ниже и равняются 200 Вт/(м·К), что сопоставимо с теплопроводностью металлов. Особенность УНТ – это их отношение длины к диаметру, оно влияет на передачу нагрузки от матрицы к наполнителю и на эффективность укрепления [73, 74].

Таблица 1.3 – Сравнение свойств углеродных материалов и стали [72]

Характеристика	Графит	Углеродное волокно	Многослойные УНТ	Однослойные УНТ	Сталь
Прочность на растяжение, ГПа	100	3-7	300-600	300-1500	0,4
Модуль упругости, ГПа	1000	200-800	500-1000	1000-5000	2000
Удельная прочности, ГПа	50	2-4	200-300	150-750	0,05
Удельный модуль упругости, ГПа	500	100-400	250-500	500-2500	26
Предельное растяжение, %	10	1-3	20-40	20-40	26

Благодаря своим уникальным свойствам: высокой проводимости, термостойкости, повышенной износостойкости, антикоррозионным свойствам и легкости углеродные нанотрубки нашли свое применение с целью создания новых материалов с высокой теплопроводностью, прочностью и износостойкостью в ряде областей, среди которых можно выделить электронику, в машино- и авиастроение [75, 76]. Особый интерес в области практического применения углеродные

нанотрубки представляют, как компонент керамоматричных композитов, придающим материалу значительную прочность, трещиностойкость и стабильность что является предпосылкой к созданию композитов конструкционного назначения [12, 77, 78]. По совокупности механических, электрических, теплофизических свойств углеродные нанотрубки не имеют аналогов, поэтому создание композитов на их основе некоторые авторы называют революционным, а сами композиты – «суперматериалами», материалами нового поколения композитов. Присутствие УНТ в керамоматричном композите понизит коэффициент трения даже по сравнению с керамикой, у которой он ниже, чем у большинства металлов. При этом УНТ будут играть роль твердой графитовой смазки. Благодаря тому, что УНТ состоят из углерода и имеют внутреннюю полость, обладают низкой удельной массой. Благодаря хорошей электропроводности нанотрубок такие композиты будут интенсивно поглощать электромагнитное излучение, переводя его энергию в тепло, что важно для космической техники при защите от такого излучения.

Композиты, армированные длинными волокнами, имеют превосходные анизотропные структурные свойства в сочетании с низкой плотностью, но они дороги в производстве и ограничены простыми формами. Композиты, армированные короткими волокнами, легче в производстве даже при сложных формах спекаемых изделий [79].

В настоящее время исследователи активно используют углеродные нанотрубки в качестве армирующих элементов для преодоления свойственной хрупкости керамических материалов [12, 80, 81]. Небольшой размер УНТ позволяет им встраиваться там, где обычное укрепляющее волокно не может быть приспособлено. Повышение эксплуатационных качеств армированных материалов зависит не только от прочностных и упругих свойств волокон и их концентрации, но и от характера распределения волокон в объеме материала [82]. Равномерное распределение УНТ на каждом кристалле керамической матрицы и большая площадь поверхности УНТ обеспечивают эффективное рассеивание подводимой к

композиту механической энергии и высокую устойчивость к износу поверхности композита.

### *Диспергирование УНТ*

Наиболее важным этапом в технологии армирования керамических композитов является роспуск скоплений нанотрубок на отдельные образования в специальных растворах и максимально возможное распределение распущенных нанотрубок по объему порошка основного компонента, от которого зависят процесс формирования микроструктуры при последующих спекании и прочностные свойства композитов [77]. Кроме того, возникают проблемы с реализацией «эффекта вытягивания» нанотрубок из керамической матрицы, обеспечивающего повышение трещиностойкости керамоматричного композита [78]. Хотя влияние присутствия УНТ на процесс спекания и микроструктуру получаемого керамоматричного композита еще недостаточно изучено, для решения этих задач исследователями уже предложено множество способов.

Под действием сил Ван-дер-Ваальса УНТ собираются в агломераты, что препятствует равномерному распределению УНТ по всему объему матрицы [83]. Для преодоления этих сил предлагают следующие решения:

- применение ультразвукового (УЗ) воздействий при перемешивании;
- замораживание однородной суспензии в жидком азоте;
- предварительная функционализация поверхности УНТ;
- предварительное введение УНТ в различные виды волокон ( $\text{SiC}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), которые далее могут быть распределены равномерно.

Наиболее распространенные способы механическая диспергация в жидкостях и ультразвуковое воздействие [84]. Множество стандартных органических растворителей ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , ацетон, метанол, этанол, тетрагидрофуран), а также вода были использованы в качестве дисперсионной среды, но каких-либо долгосрочных положительных результатов достигнуто не было. УНТ вновь собирались в пучки, в некоторых случаях уже по прошествии 15-20 минут после прекращения дезагрегации. При использовании нестандартных методов дезагрегации наилучшие результаты были достигнуты с использованием

водного раствора гуммиарабики, который использовался в качестве дисперсионной среды [85]. Дисперсия проявляла стабильность в течение нескольких недель.

Гомогенизацию дисперсии можно улучшить при использовании ультразвука. В основном это ультразвуковые ванны или ультразвуковые рожки [84]. Эффективность диспергации при использовании ультразвука зависит от взятого растворителя, примененной мощности ультразвука, геометрии применяемой емкости и ее ориентации в пространстве, а также свойств материала самой емкости. Наиболее впечатляющие результаты были достигнуты при ультразвуковом диспергировании УНТ в диметилформамиде (ДМФА) [86]. Дисперсия проявляла устойчивость в течение нескольких недель. Так же стоит отметить достаточно успешные попытки диспергации в 1,2 – дихлорбензоле [87] и этаноле [86], хотя в этих случаях трубки имели некоторую тенденцию к повторной агрегации.

Для разрушения агломератов и крупных пучков УНТ применяли ультразвуковое диспергирование в жидкости [84]. УНТ подвергались обработке ультразвуком в растворе поливинилового спирта (ПВС).

В качестве дисперсионного поверхностно-активного вещества (ПАВ) можно использовать метиловый, этиловый, изопропиловый спиртовые растворы и воду, но наилучшим образом подходит ПВС [88].

Задача дезагрегирования пучков и агрегатов углеродных нанотрубок с целью их разбиения будет решена посредством диспергирования при ультразвуковом воздействии. В качестве растворителей использован раствор поливинилового спирта. Время диспергирования устанавливалось от 0,5 до 1-2 часов, на основе мировой практики.

Для достижения эффективного разделения пучков УНТ и дальнейшего равномерного распределения в материале выбран метод, включающий в себя предварительную диспергацию УНТ ультразвуком в растворе дисперсионных сред. Введение УНТ в виде суспензии в измельченную шихту и дальнейшее смешение в планетарной мельнице обеспечивает стабильное равномерное распределение УНТ в объеме материала матрицы вне зависимости от используемой концентрации.

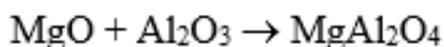
### *Функционализация УНТ*

Еще одним широко применяющимся подходом для разделения пучков УНТ и получения гомогенной дисперсии служит функционализация поверхности волокон. Традиционными функционализирующими веществами являются концентрированные растворы сильных неорганических кислот (таких как HF, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), а также посткислотная обработка в растворах органических веществ, например, ДМФА. Этот способ часто приводит к разрушению поверхностных слоев нанотрубок, но довольно эффективен. После функционализации углеродные нанотрубки приобретают возможность дезагрегации в стандартных органических растворителях без повторной агломерации в пучки. В литературе представлено множество способов функционализации [35, 89-91]. Подавляющее большинство из них состоят из множества стадий обработки УНТ, и эти стадии достаточно длительны [91, 92]. Поэтому в настоящее время актуальны разработки более экономичных по времени и уровню сложности методов присоединения функциональных групп к концам и боковой поверхности УНТ [89, 90].

Существуют и активно применяются разработки функционализации и очищения нанотрубок, однако, предварительные исследования показывают также возможность использования неочищенных и нефункционализированных УНТ, позволяющих существенно упростить и удешевить технологию производства керамоматричных композитов без снижения качества и эксплуатационных характеристик получаемого материала.

### *Алюмомагнезиальная шпинель*

Добавка оксида магния не приводит к снижению температуры спекания, но влияет на размер кристалла (не более 15 мкм)  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [93]. Введение добавки MgO усиливает образование дефектов внутри кристаллов корунда или способствует образованию алюмомагнезиальной шпинели на границах зерен



которая, в свою очередь, растворяясь в корунде, вызывает образование следующих дефектов



Наличие вакансий по алюминию способствует спеканию зерен корунда, но влияния на кинетику усадки не наблюдается, так как слой шпинели на поверхности корунда тормозит переход вещества через границу, что приводит к замедлению процесса рекристаллизации [94]. Кристаллы корунда приобретают малый размер и более изометрическую форму. Добавку оксида магния в оксид алюминия вводят в виде порошка оксида или в виде раствора солей магния. Керамика с добавкой оксида магния обладает хорошей механической прочностью поэтому ее используют как конструкционный и режущий материал [93]. При взаимодействии MgO (71,7%) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (28,3%) образуется алюмомагнезиальная шпинель - единственное химическое соединение в бинарной системе MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рисунок 1.5).

Алюмомагнезиальная шпинель имеет высокие показатели прочности и твердости (таблица 1.1), обладает эррозионной и термической стойкостью и химической инертностью, температура плавления составляет 2105±5 °С, термический коэффициент линейного расширения 8·10<sup>-6</sup>, плотность 3,58 г/см<sup>3</sup> [95].

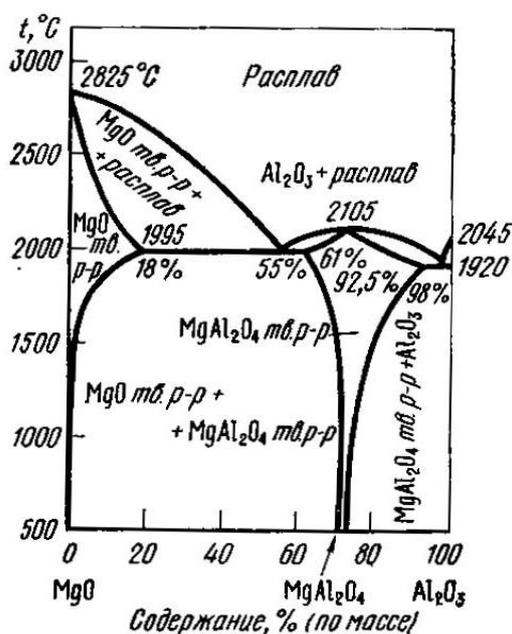


Рисунок 1.5 – Диаграмма состояний системы MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Алюомагнезиальную шпинель получают химическим осаждением и используют для получения оптически прозрачных керамических материалов [96], золь-гель методом [97].

Существует упрощенный способ получения шпинели методом термического синтеза из карбоната магния и гидроксида алюминия [98], который включает в себя измельчение исходных компонентов, их смешение и обжиг в пределах 1000-1200 °С [99].

Свидетельства расслоения катиона были обнаружены для системы  $\text{SiC/MgAl}_2\text{O}_4$  в окислительной атмосфере. При 1250 °С атомы магния покидают место низкого парциального давления кислорода на границе раздела продукта реакция и быстро мигрируют к высокоактивному кислороду. В результате внешний слой состоит, в основном, из чистого  $\text{MgO}$ , промежуточный слой из  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  и пористый незащищенный внутренний слой, состоящий из  $\text{MgO}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{SiO}_2$ . Эти результаты имеют особое значение в связи с тем, что  $\text{SiC/MgAl}_2\text{O}_4$  является термодинамически наиболее стабильным в бескислородной среде в системах для работы в окислительных средах.

Использование порошков  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  позволит создать новый композиционный керамический материал с высокой температурой эксплуатации в условиях теплоэрозионного износа.  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  обеспечит защиту от окисления  $\text{SiC}$  по всему объему материала при повышенных температурах за счет экранирующего эффекта и стабильности в окислительных средах, а дисперсный порошок карбида кремния будет обеспечивать материал необходимой прочностью, твердостью, высокими теплоэрозионными показателями.

Известно, что в многофазном материале присутствие более стабильного оксидного соединения повышает устойчивость менее стабильных соединений. Введение оксидных соединений активизирует процесс спекания и способствует повышению окислительной и коррозионной устойчивости бескислородных материалов [100, 101].

### *Бор*

С целью активации процесса спекания материалов из карбида кремния (для сокращения пор до начала процесса роста кристаллов) и ограничением роста кристаллов в период удаления пор на поверхности частиц добавляют бор, углерод или бор и углерод [102].

При введении бора и углерода, пленка  $\text{SiO}_2$  вступает во взаимодействие с углеродом с образованием карбида кремния, что не оказывает на бор негативного воздействия. При введении элементарных модификаторов (В и С) не отмечается появления жидкой фазы и образования в конечном продукте стекловидных соединений, спекание проходит исключительно по твердофазовому механизму.

Использование бора в качестве добавки в карбид кремния вызывает уплотнение итогового материала из-за получения твердого раствора, без образования жидкой фазы. Бор, сегрегируя на поверхности частиц, частично замещает кремний, образуя соединения со связями В–С и В–В, увеличивая коэффициент самодиффузии граничного слоя, в котором активизируется массоперенос при высоких температурах и происходит спекание. Добавка бора в размере 0,5 – 1 мас % усиливает процесс спекания  $\text{SiC}$  [103-105]. Добавление бора в большом количестве склонно приводить к появлению кристаллических фаз карбида бора на поверхности, но, этот механизм фазообразования полностью не определен.

При возрастании процентного содержания бора, который образует твердый раствор, увеличивается уровень неравновесности системы. Это образует допущения для спекания порошка альфа-карбида кремния, использующегося на производстве, с температурой менее две тысячи градусов. При добавлении бора в  $\text{SiC}$  механическая активация является довольно актуальным методом, по причине допустимости «деформационного смешивания» различных составляющих компонентов порошка, то есть смешение начальных порошков на уровне атомов [106].

## 1.2 Процесс получения керамических композиционных материалов

Анализ последних лет показывает, что разработки в области создания композитов на основе оксидной и карбидной керамики, армированной различными добавками в основном направлены на конкретизацию технологических приемов для получения композитов с улучшенными механическими и функциональными характеристиками и гомогенным распределением наполнителей. При этом схема процесса получения КМК в основном традиционна: смешивание исходных компонентов с применением различных приемов для равномерного их диспергирования; формование изделий и их спекание. Некоторые работы посвящены предварительному получению композиционных порошков, на основе которых далее получают монолитный керамический или полимерный композит.

Важным требованием при создании керамоматричных композитов, армированных непрерывными углеродными и дисперсно-упрочненными микро- и наночастицами бескислородных или оксидных добавок, является образование прочной связи на границе матрицы и добавки. Такая связь должна быть сравнима по прочности с материалом матрицы при сохранении свойств материалов добавок. Требования к исходным порошкам и добавкам определяются их свойствами в керамоматричном композите. Для исходных порошков – размер частиц, морфологические характеристики, распределение по размерам, отсутствие изменяющихся свойств при хранении требования - сыпучесть, уплотняемость, высокая степень укладки частиц формования, более 50%, активность к спеканию. Для углеродных нанотрубок технологические требования – разделение агломератов при воздействии ультразвука, равномерное распределение в объеме матрицы композита и отсутствие взаимодействия с матрицей. Для добавок требованиями при получении керамоматричных композитных материалов – сохранение размера, отсутствие разрушения при технологических операциях смешения и спекания. Повышение указанных свойств может быть осуществлено также применением наноструктурированных исходных материалов и созданием конструкционных композитов на их основе, армированных добавками различной природы.

### *Обратное гетерофазное соосаждение*

Для изготовления керамики конструкционного назначения наиболее перспективными считаются порошки, полученные химическими методами [107-110], которые позволяют изготавливать порошки с размером частиц менее 1 мкм, не загрязненными посторонними примесями, для получения керамики с высоким уровнем свойств при более низких температурах.

Для создания беспористой равнокристаллической структуры необходимо использовать технологию получения порошков с заданными свойствами методом обратного гетерофазного соосаждения. Состав и качество исходных материалов относятся к критическим факторам, определяющим качество получаемого продукта. На этапе синтеза формируется морфология, количественный и качественный фазовый состав структурированных порошков эвтектик, которые в дальнейшем будут использоваться для получения композита. Необходимо, чтобы форма синтезируемых нанопорошков была изометрической, а средний размер первичных кристаллитов составлял менее 1 мкм. Фазовый состав материала должен быть однородным, отклонение от стехиометрии может вызвать появление межкристаллической пористости при спекании за счет зарождения и роста вторичных фаз. Частицы не должны агломерироваться, так как данный процесс в последующем может привести к неоднородной упаковке при формуемости и как результат к неоднородному спеканию. Тщательным подбором условий синтеза исходных порошков и спекания можно снизить количество дефектов (поры, выколы после шлифовки, межзеренные границы) до уровня сравнимого или даже более низкого, чем для монокристаллов.

В классическом виде этот метод заключается в топахимической реакции между твердой солью, которую помещали в химически активную среду, например, концентрированный раствор аммиака. В результате химической реакции из частиц соли образовывались частицы гидроксида, которые были мало гидратированы и наследовали форму исходных частиц соли. Горячие концентрированные растворы соли или смеси солей распыляли в виде мелких капель в концентрированный холодный осадитель - аммиак или карбонат аммония. В полете капли превращались

в твердую фазу и в таком виде попадали в осадитель. Далее в растворе проходила топохимическая реакция с образованием сферических гранул размеров около 1 мкм, состоящие из наночастиц.

Введение эвтектической структуры позволяет обеспечить механизм спекания по диффузионно-вязкому течению, что делает возможным получать полностью беспористый материал с мелкокристаллической структурой. Эвтектика ограничивает рост кристаллов до 3-5 мкм, в результате чего керамика получается равнокристаллитной.

### *Измельчение*

Требования к качеству керамических композитных порошков заключаются в форме, размере и распределению по размерам:

- форма кристаллитов должна быть близка к изометрической. Средний размер кристаллитов должен составлять менее 1,5 мкм;
- мономодальное распределение частиц по размерам;
- отсутствие плотных и прочных агрегатов и агломератов;
- сохранение формы рентгendifракционного спектра исходных порошков, отсутствие кристаллических фаз;
- химическая однородность порошка (отсутствие посторонних фаз).

Согласно вышеупомянутым факторам, заданные свойства порошка можно получить, используя высокоэнергетический метод механоактивации при мокром диспергировании - гомогенизации на мельницах с принципами измельчения шарового, планетарного или бисерного типа.

Следует отметить, что повышение прочности керамики может быть достигнуто за счет уменьшения размера зерен, изменения их формы или за счет введения добавки.

Измельчение – процесс уменьшения размера твердых частиц материалов путем механического, температурного или ультразвукового воздействия. Само разрушение происходит благодаря возникновению критических напряжений. Для повышения коэффициента полезного действия измельчающих установок

используют поэтапное дробление с последовательной передачей измельчаемого вещества в установку, более подходящую для измельчения промежуточно полученного размера исходного вещества. Соответственно каждая установка применяется для своего этапа дробления. На данный момент выделяют следующие способы измельчения: раздавливание, раскалывание, разламывание, изрезывание, распиливание, растирание и удар. В таблице 1.4 представлены основные виды измельчения.

Таблица 1.4 - Основные виды измельчения

Вид измельчения	Диаметр самых крупных частиц до измельчения, мм	Диаметр самых крупных частиц после измельчения, мм
Крупное (дробление)	1500 - 150	250 - 40
Среднее (дробление)	250 - 40	40 - 6
Мелкое (дробление)	25-3	6 - 1
Тонкое (размол)	10 - 1	$1 - 75 \cdot 10^{-3}$
Сверхтонкое (размол)	12 - 0,1	$75 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-4}$

Для измельчения веществ применяются различные дробильные устройства, которые можно разделить на следующие типы [111]: роторные, валковые, щековые, конусные дробилки; барабанные, вибрационные, роторные и планетарные мельницы. Планетарная мельница (рисунок 1.6) является наиболее простым и универсальным устройством среди высокоэнергетичных шаровых мельниц для эффективного измельчения исходных порошков [112]. Она состоит из парного количества размольных стаканов, вращающихся вокруг своей оси. Данные стаканы симметрично расположены на диске, который вращается со скоростью, противоположной направлению вращения барабанов. Само измельчение происходит в результате соударения между измельчаемым веществом, мелющими шарами и внутренней поверхностью размольных стаканов. Энергия, задействованная в данном процессе, а также размер получаемых частиц измельчаемого вещества определяется набором параметров, которые зависят от

физических свойств и геометрии мелющих сред. Соответственно при прогнозировании результатов измельчения нужно создать модель, учитывающую данные параметры.

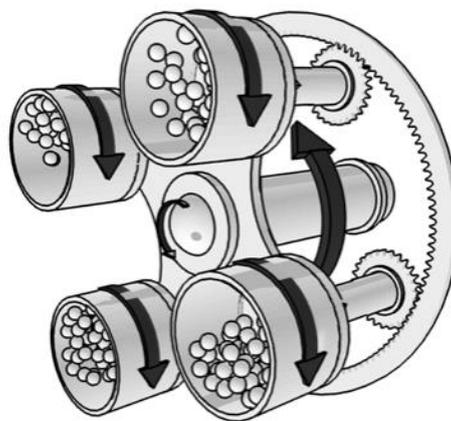


Рисунок 1.6 – Схема планетарной мельницы

Предрасположенность тела противостоять внутренним напряжениям в процессе нагружения без последующего разрушения определяется параметром прочности твердых материалов.

Согласно литературным данным [113] масса загружаемого для размола материала должна быть такой, чтобы при измельчении его объем не превышал объема пустот между размольными шарами. Если материала будет больше, измельчение будет происходить менее интенсивно. Принято применять соотношение между массой размольных тел и массой измельчаемого материала 3,5 – 5, но при интенсивном измельчении это соотношение увеличивается до 6 – 10.

#### *Введение УНТ в КМК*

С целью увеличения трещиностойкости и механической прочности керамики применяют армирование матрицы композита УНТ, для снижения чувствительности к трещинам и более надежной работе под нагрузкой. Естественное стремление УНТ к понижению избыточной поверхностной энергии путем образования скоплений (пучков), ограничивает их применение как однородного дисперсного упрочняющего элемента. Для эффективного распределения УНТ в керамической матрице применяют ультразвуковую

диспергацию. При спекании возможно объединение нескольких мелких кристаллов с образованием одного крупного кристалла. При этом находящиеся на границах мелких кристаллов УНТ оказываются внутри кристалла. Это играет важную роль в переносе нагрузки от матрицы к УНТ, которая, в конечном счете, влияет на увеличение механических свойств и реализацию «эффекта вытягивания», повышающего трещиностойкость. При 10 об.% УНТ плотность составляла 97,8% от теоретической, трещиностойкость повышалась на 24% от 3,4 до 4,2 МПа [114].

Нанотрубки образуют в спекшихся образцах керамики сетчатый каркас по граням кристаллов матрицы. Такой каркас препятствует росту кристаллов, способствует получению плотного равнокристаллитного материала. В спеченных образцах закрытая пористость близка к нулевой, повышение прочности на разрыв составит более 50% по сравнению с образцами из чистого оксида алюминия [115].

Способ получения нанокompозитного порошка оксида алюминия, армированного МУНТ [116], заключается в предварительной подготовке поверхности углеродных нанотрубок позволяет получить нанокompозитный керамический порошок с гомогенным распределением углеродных нанотрубок на поверхности керамических частиц, который далее можно использовать для получения монолитной керамики с повышенными механическими характеристиками.

Представляют интерес результаты синтеза керамического композитного порошка, предложенные Balzano Leandro и Resasco Daniel [117]. Синтез углеродных нанотрубок происходит непосредственно на поверхности керамических частиц.

Предлагается [118] оригинальный способ преодоления технологических барьеров, стоящих на пути реализации промышленного производства КМК с углеродными нанотрубками. Идея состоит в предварительном введении (infused) УНТ в различные виды волокон ( $\text{SiC}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), которые могут быть распределены равномерно, неравномерно или градиентно в используемой керамической матрице (оксидной, карбидной, боридной), что позволяет получать композиты с разными функциональными свойствами (механическими,

электрическими, теплопроводными), при этом расширяется область применения получаемых композитов. Из полученного нанокompозитного порошка, содержащего оксид алюминия и графен, методом искрового плазменного спекания получают нанокompозитный материал, имеющий прочность на изгиб на 30% выше чистой корундовой керамики, а теплопроводность выше на 20%.

Разработан композитный материал [119] с однородным распределением углеродных нанотрубок на основе корунда или диоксида циркония, или нитрида кремния или карбида кремния, или алюминия с объемным количеством от 90 до 99,5% и углеродных нанотрубок в пределах 0,5-10%. Композиционный материал имеет высокую плотность - 99% от теоретической плотности, при этом сохраняется однородное распределение углеродных нанотрубок с обеспечением мелкозернистой микроструктуры матрицы оксида алюминия со средним размером частиц менее 1 мкм. Для сохранения однородной суспензии МУНТ предлагается проведение ее замораживания в жидком азоте. Предлагаемый способ позволяет получить композит с улучшенными механическими (особенно трещиностойкостью) и электрическими свойствами, что предполагает его использование в качестве конструкционного элемента в оборонной, автомобильной и электротехнической промышленности.

В [120] получение корундовой керамики, армированной углеродными нанотрубками, с повышенной прочностью и трещиностойкостью по предлагаемому упрощенному способу, исключая горячее прессование и ИПС. Способ заключается в предварительной подготовке УНТ, приготовлении смешанного порошка, прессовании и спекании. Предварительная подготовка нанотрубок имеет определенные особенности. Так кислотная обработка осуществляется в смеси кислот: серной и азотной, взятых в соотношении 3:1 и перемешивании при 100-1300С в течение 15-50 мин. После травления УНТ помещают в этанол и добавляют ПАВ - додецилбензенсульфонат в количестве 3-8% и подвергают УЗ-обработке в течение 6-18 часов и далее проводят сушку. Готовят смесь оксидов  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $Y_2O_3$  измельчают и смешивают в течение 24-72 часов, затем добавляют УНТ и проводят мокрый помол еще в течение 8-12 часов.

Из полученной смеси прессуют образцы. Спекание проводят при температуре от 1500 до 1800° С в среде аргона при атмосферном давлении в течение 0,5-4 часов. Полученный композит имеет плотность 95% от теоретической, повышенную более чем на 40% прочность на изгиб и трещиностойкость на 15% выше не армированной УНТ корундовой керамики.

Способ получения керамического композиционного материала [121] включает смешение и диспергирование в растворе спирта углеродных нанотрубок (0,1-20 об %), оксида алюминия, легированного оксидом магния (0,1-0,4 об%), затем сушку, прокалку и обжиг в вакууме и из полученного после сушки порошка формируют полусухим прессованием заготовки необходимой формы, затем заготовки прокаливают на воздухе при температуре 280-320° С и обжигают в вакууме  $10^{-4}$ - $10^{-5}$  мм рт.ст. и температуре 1680-1760° С. Получены композиты со следующими свойствами:  $Al_2O_3$ -УНТ (3 % об. УНТ), полученный спеканием в вакууме имеет пористость < 0,1 %, микротвердость – 20,2 ГПа, прочность на изгиб – 470 МПа, трещиностойкость – 4,21 МПа·м<sup>1/2</sup>;  $Al_2O_3$ -УНТ (20-50 % об. УНТ), полученного ИПС имеет пористость < 0,1 %, микротвердость 19,6 МПа, прочность на изгиб 520-630 МПа, трещиностойкость 7,2 МПа·м<sup>1/2</sup> (с увеличением содержания УНТ).

Конечной целью диспергации УНТ в жидкостях тем или иным способом является гомогенное распределение УНТ в объеме керамической матрицы. Основные способы получения КМК, армированных углеродными нанотрубками, в твердой, жидкой и газовой фазе:

- порошковая технология с применением УЗ-воздействий или шаровой мельницы;
- коллоидный процесс с добавлением диспергирующих и стабилизирующих компонентов или с проведением кислотной обработки;
- золь-гель технология;
- синтез in-situ с применением CVD-метода.

Некоторые авторы указывают на улучшение механических свойств керамической матрицы, укрепленной УНТ, при коллоидном методе обработки [35].

Этот метод предполагает создание положительного потенциала на УНТ в одной суспензии. В другой суспензии частицам оксида алюминия обеспечивают появление отрицательного потенциала. При смешении суспензий углеродные нанотрубки распределяются по поверхности частиц оксида алюминия благодаря электростатическим силам [35]. Используют способ равномерного распределения УНТ по поверхности композитной матрицы с помощью механического помола в шаровых и планетарных мельницах [122, 123].

Основная сложность часто заключается не в возможности получения однородной суспензии, а равномерном распределении нанотрубок в керамическом порошке, применяют покрытие нанотрубок твердой оболочкой или декорирование нанотрубок керамическими наночастицами. Данный эффект достигается, например, при обработке ультразвуком одновременно УНТ и малых концентраций корундового нанопорошка (с изначальным размером зерен менее 0,1 мкм) [124, 125], или применением золь-гель технологии для подготовки материала [126].

По литературным данным при введении УНТ в состав керамоматричного композита в количестве менее 2,5 об.% достигается повышение деформируемости керамических образцов, а также увеличение прочности на изгиб более чем на 25% и трещиностойкости на 70% [127, 128].

Анализ исследований, в области получения керамоматричных композитов, армированных УНТ, показал, что в настоящее время не найдены оптимальное содержание УНТ в композите, оптимальный компонентный состав керамической матрицы, способы оптимального введения УНТ в керамическую матрицу.

### *Спекание*

Компактирование и высокотемпературная обработка могут быть проведены последовательно – спекание без приложения давления, или одновременно – горячее прессование (ГП).

Для получения изделия необходимой формы порошок сначала прессуют, а затем подвергают спеканию без приложения давления. Для получения объемных изделий сложных форм применяют жидкостное холодное изостатическое

прессование. Для получения небольших изделий с простой геометрией используют сухое изостатическое прессование [129]. Изостатическое прессование позволяет получать однородную прессовку что улучшает усадку изделия. Гидравлическое прессование не позволяет получить равномерное распределение плотности по всем объему материала. После прессования образцы композитов спекаются в муфельных печах с использованием вакуума, инертных газов или обычного воздуха с различными температурными режимами. Длительное температурное воздействие вызывает рост зерна, что приводит к нарушению однородности структуры и снижению прочностных характеристик материала поэтому спекание без приложения давления осложняет получение многофазных композитов [130, 131].

Горячее прессование позволяет достичь большей степени уплотнения при высоком содержании наполнителя, однако механические свойства полученных композитов имеют низкие значения за счет рекристаллизации зерен матрицы при продолжительном временном режиме обжига. Метод искрового плазменного спекания (ИПС) или *spark-plasma sintering (SPS)* позволяет достичь 100% уплотнения и получить высокие значения механических свойств при более низких температурах и меньшем времени (20-25 минут), чем обычный обжиг или ГП. Процесс искрового плазменного спекания в 20 раз сокращает время спекания по сравнению с традиционными технологиями спекания. Это позволяет подавить рост зерна при спекании, и обеспечить получение равновесного состояния прессуемого материала за счет сверхбыстрого нагрева и охлаждения (до 600 °C/мин.) и малого времени выдержки. ИПС это наиболее эффективный метод современного спекания порошковых композиционных смесей, совмещающий методы горячего прессования и электростимулированного спекания [132]. ИПС экономически выгодная технология, так как позволяет снизить трудоемкость процесса спекания в несколько раз.

ИПС делает возможным получать полностью беспористый материал с мелкокристаллической структурой, и снизить температуру спекания порошка за счет образования при спекании процессов массопереноса.

Под действием импульсного электрического тока в материале возникают области искровой плазмы, имеющие высокую температуру (до 10000 °С). Такие высокие локальные температуры позволяют достигать высоких скоростей удаления межкристаллической пористости. Давление в камере спекания также способствует более быстрому компактированию прессовки [133-135]. В результате при достаточно длительном воздействии получается очень плотная беспористая структура с минимально возможным размером зерна (практически таким же, как у исходного порошка). Схема установки искрового плазменного спекания и процесс, происходящий при искровом плазменном спекании представлены на рисунке 1.7.

В процессе искрового плазменного спекания при приложении мощных импульсов тока к образцам, которые состоят их частицах порошка и УНТ выделяется тепло. Больше тепла выделяется в электропроводных УНТ, меньше – в приповерхностных слоях керамических частиц, мало – во внутренних слоях керамических частиц. Внутренние области керамических частиц в таких неравновесных условиях не успевают отобрать тепло от поверхностных слоев, что способствует их разогреву. В результате поверхность керамических частиц плавится, играя роль смазки, облегчая их пластическую деформацию и уплотнение спекаемой заготовки.

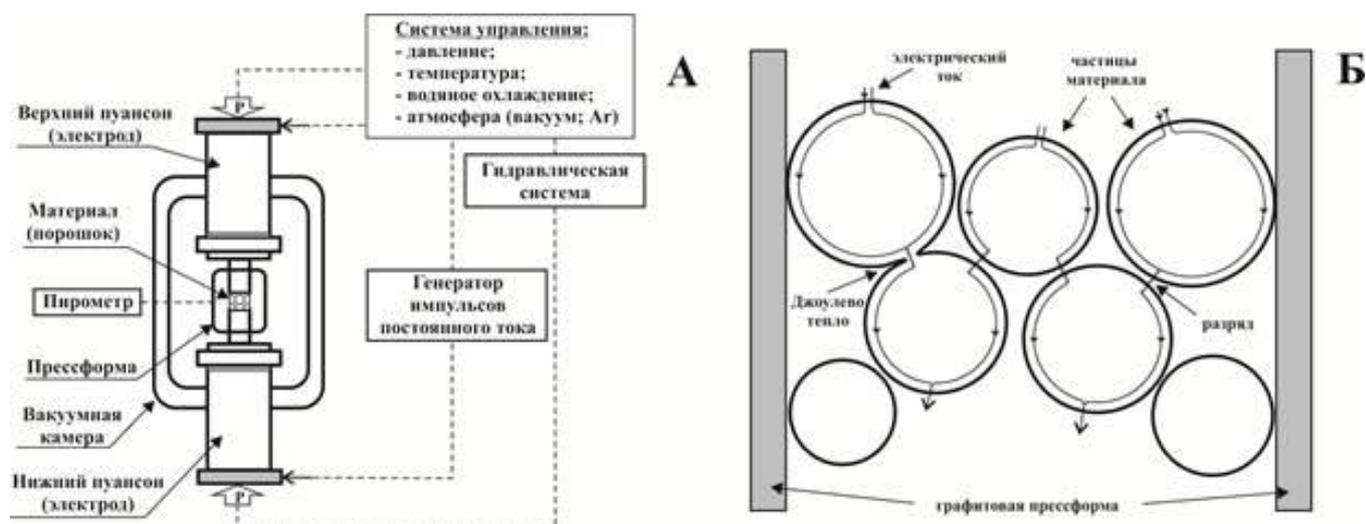


Рисунок 1.7 – А – Установка для искрового плазменного спекания. Б – Процесс искрового плазменного спекания

УНТ разогреваются сильнее и передают тепло соседним керамическим частицам. Это создает условия для перемещения керамических частиц в менее плотные области, где концентрируются агрегаты УНТ, и ведет к уплотнению этих областей. Однако здесь действует принцип Ле-Шателье-Брауна, не позволяя окончательно разрушить скопления УНТ.

Быстрая скорость уплотнения и пластическая деформация при уплотнении не позволяют кристаллам керамической фазы увеличиться в размере. Керамическая матрица получается высокоплотной и мелкокристаллической, что обеспечивает ей высокие прочностные свойства и способность эффективно передавать возникающие механические нагрузки на высокопрочные УНТ.

Исследования по влиянию УНТ на процесс спекания и микроструктуру получаемой керамики выявили возможность повышения трещиностойкости в 1,5 раза, при этом УНТ сохраняют свою структуру после высокотемпературного обжига. Однако увеличение содержания нанотрубок в материале приводит к сложностям определения оптимальных режимов спекания, так как в таких системах значительно уменьшается интервал спекшегося состояния, что является часто встречающимся явлением при получении наноструктурированной керамики. Кроме того, температурный режим спекания, в частности длительность и температура промежуточной выдержки, существенно зависят от количества вводимых УНТ. Значительное улучшение механических свойств на данный момент было достигнуто у композитов, полученных с применением технологий искрового плазменного спекания.

Основные закономерности усадки керамических прессовок при спекании предусматривают наличие двух основополагающих факторов – это коэффициент диффузии и размер частиц [136]. Следовательно, изменяя эти два фактора, можно изменять скорость процесса спекания порошковых материалов.

Первый фактор – коэффициент диффузии – заметно увеличивается при введении добавок, образующих твердые растворы с матрицей композита с возникновением определенного вида структурных точечных дефектов. Изменяя количество добавки можно регулировать концентрацию дефектов [136]. Высокая

концентрация точечных дефектов (вакансий) может быть обеспечена путем введения добавок, образующих твердый раствор замещения с возникновением структурных вакансий или вызывающих деформацию кристаллической решетки (и, соответственно, значительные напряжения), за счет чего снижается энергия активации процессов диффузии, так как она определяется только энергией активации подвижности дефектов.

Высокая дисперсность порошков является условием получения высокоплотных керамических композиционных материалов при спекании. При этом, когда размер частиц составляет доли микрона, наиболее вероятным считают механизм спекания за счет скольжения частиц по границам с последующим перестроением относительно друг друга при одновременной деформации частиц за счет объемной диффузии [137]. При уменьшении размера частиц увеличиваются силы всестороннего сжатия, возникающие за счет поверхностного натяжения.

### **1.3 Моделирование структуры и свойств композитов**

Структура композита зависит, от соотношения прочностных свойств и содержания матрицы и наполнителя [138, 139]. Однако, недостаточная изученность закономерностей во взаимосвязи содержания и размера матрицы и наполнителя, не позволяет произвести оптимизацию структуры и свойств композиций с целью направленного регулирования структуры и свойств композита. Поэтому регулирование свойств КМК на основе моделирования их структуры за счет оптимизации соотношения матрицы и наполнителя и достижения наибольшей плотности упаковки в компаунде, рассмотрение физико-химических и технологических основ получения керамических композитов, сохранении и улучшении свойств композиционной керамики являются актуальными.

#### *Моделирования процесса измельчения*

Для изучения зависимости эффективности процесса измельчения от параметров дробления, таких как размер и количество шаров, геометрия мельницы и скорость вращающихся частей разработана численная динамико-механическая

модель планетарной шаровой мельницы [112]. Моделирование свидетельствует о корреляции между параметрами дробления и полученной микроструктурой основного материала. В частности, максимальная эффективность процесса измельчения наблюдается при наиболее неупорядоченном движении шара, который получается в пределах четко определенного диапазона отношений скорости банок и пластин.

Разработанная математическая модель [140], способна количественно описать процессы измельчения в системе шарового измельчения. В предлагаемом подходе учитываются три разных вклада: динамика барабана, динамика движения сфер и моделирование процесса измельчения. Движение шаров в шаровой мельнице было смоделировано с использованием трехмерной динамической модели, основанной на классической механике, а также метода дискретных элементов, который широко используется для количественного описания поведения многочастичных столкновений. В частности, были учтены существующие модели воздействия с диссипацией, а также классическая теория воздействия Герца. Эта часть обобщенной модели позволяет получить для разных рабочих условий удельную энергию удара и скорость удара в зависимости от времени.

Модельные представления поведения мелющих тел в планетарной шаровой мельнице Pulverisette-7 [141] описаны на примере оценочного расчета величин некоторых силовых и энергетических характеристик для конкретного режима работы планетарной мельницы.

При моделировании процесса измельчения массы частиц в щековых дробилках используется метод дискретных элементов [142].

Метод физического моделирования для вывода модулей (кинематика, поток, поломка, мощность и давление), основанных на установленных фактах измельчающих машин используется для разработки фундаментальной модели щековой дробилки [143].

Разработана механистическая модель ударостойкости твердых частиц [144], имеющая режим полухрупкого разрушения. Модель описывает механизм

измельчения, где потери материала от частицы обусловлены образованием подповерхностных боковых трещин. Механика разрушения отложения используется для анализа распространения этих трещин, чтобы обеспечить базу для оценки скорости истирания. Из этого подхода получен безразмерный параметр склонности к истиранию, в соответствии с которым степень разрушения связана с свойствами материала и условиями воздействия. Эта работа обеспечивает основу для анализа ударостойкости в технологическом оборудовании и способности идентифицировать важные свойства материала для производства материалов с лучшей устойчивостью к истиранию.

Исследуется конусная дробилка, использующая механизм сжимающего дробления с использованием метода дискретных элементов и экспериментов промышленного масштаба [145]. Разработана виртуальная симуляционная среда, которая может быть использована для получения фундаментального понимания внутренних процессов. Частицы моделируются с использованием модели связанных частиц, и для калибровки используются лабораторные испытания по разрушению одной частицы. Разработаны новые методы оценки распределения размера частиц продукта с использованием анализа изображения размера кластера.

Теоретическая модель для сил измельчения на основе теории механики измельчения, проводит имитацию дробления с использованием теоретической модели и выводит изменение коэффициента измельчения в зависимости от вращения резца в цифровой или графической форме [146].

Модель [147] внутриполостного повреждения и объединена с установленными контактными моделями, чтобы сформировать полный пакет моделирования, способный прогнозировать реакцию раздавливания композитных структур. Модель является трехмерной, сочетая улучшенное определение характеристической длины, нелинейный сдвиг, механизм разгрузки / перезагрузки и единый механизм повреждения матрицы, который обеспечивает большую точность и предсказуемость. Использование этой численной модели может способствовать уменьшению количества физических испытаний, необходимых

при проектировании поглощающих энергию композитных структур, что может значительно улучшить время и стоимость процесса проектирования.

В [148] описывается параметрическое исследование кинетического моделирования различных мельниц. Кинетика измельчения была смоделирована с использованием эмпирической модели, которая позволяет прогнозировать и моделировать кинетику измельчения кольцевых и штифтовых мельниц.

Механистическая модель для вертикальных шпиндельных мельниц в работе [149] включает в себя два набора переменных в модели: специфические свойства частиц и машинные специфические переменные. Представлены подмодели для измельчения и классификации и описывание интеграции подмоделей для моделирования промышленных мельниц. Подмодели включают прогнозирование мощности мельницы, расчет удельной энергии по размеру, зависящую от размера функцию разрушения, оценку распределения размеров продукта, классификацию газового циклона. Свойство разрушения частиц измеряли с помощью шлифовального устройства и моделировали с использованием зависящей от размера функции разрушения. Специфические для машины переменные включают в себя геометрию мельницы, геометрию воздушного классификатора, скорость подачи частиц, скорость первичного потока воздуха, температуру воздуха, давление воздуха, скорость вращения шлифовального станка, гидравлическую нагрузку мельницы и мощность мельницы. Эти переменные включены в функции измельчения и классификации, основанные на физических принципах.

В работе [150] исследована чувствительность процедуры масштабирования Остина к данным об измельчении партии. Смоделированы эффекты функции разрушения и параметров функции выбора на продукте полномасштабной мельницы в разомкнутой цепи. Массив чисел был случайным образом сгенерирован вокруг среднего значения рассматриваемого параметра дробления партии и в пределах предопределенного диапазона. Затем рассчитывали продукты измельчения, соответствующие массиву значений. После анализа модель масштабирования Остина оказалась более чувствительной к функции выбора, чем

функция обрыва. Поэтому параметры функции выбора должны быть измерены с большим вниманием к моделированию открытых цепей мельницы.

В [151] рассмотрен метод применения модели баланса частиц к уменьшению размера. Скорость разрушения определялась как функция рабочего давления и характеристик материала. Соотношения между рабочими параметрами и модельными переменными приводят к прогнозированию распределения размеров продукта для данных условий эксплуатации.

Цель работы [152] состоит в симуляции и моделировании дискретных явлений, которые могут заставить процесс измельчения изменять производительность и реализовывать его с помощью динамического моделирования процессов. Представлен подход к объединению моделирования дискретных событий с временными симуляциями для оценки и оптимизации процесса. Предлагаемый подход демонстрирует систематический способ оценки производительности процесса и определения оптимальной конфигурации процесса для данного условия. Разработанные модели могут использоваться для оптимизации различных аспектов операции в зависимости от заданной целевой функции и границ системы. Показана оптимизация пропускной способности процесса путем управления конфигурацией дробилок, а также время между калибровками. Постоянное регулирование процесса и его калибровка в надлежащее время могут иметь серьезные преимущества, когда дело доходит до доступности и использования процесса, увеличивая производительность на 4,1-9,3%. Оценка устойчивости и доступности процесса в отношении факторов и вариаций, связанных с процессом, свидетельствовала об эффективности процесса и мощности в течение длительного периода эксплуатации.

В работах [153, 154] рассмотрена планетарная мельница и определение размера частиц, устойчивых к дроблению на основе принципа минимума производства энтропии.

### *Моделирование процесса искрового плазменного спекания*

Спекание – это наиболее важный и сложный этап технологии получения керамики и керамических композиционных материалов, так как под воздействием высоких температур в ходе физико-химических процессов формируется окончательные свойства: состав, структура, форма и размеры, а брак обожженных изделий практически не устраним. Определение рациональных режимов спекания и требований к исходным материалам с целью достижения заданных свойств получаемых изделий составляет основную задачу в разработке технологии получения КМК. Эта задача оказывается тем сложнее, чем больше требования к свойствам изделий. Эмпирический подход к решению этой задачи не возможен в условиях промышленного масштаба. Процесс спекания является актуальной задачей, так как без понимания явлений и процессов, происходящих при спекании, невозможно создание физически обоснованных математических моделей, которые описывают и предсказывают свойства керамических изделий.

Спекание представляет собой явление связывания частиц между собой при воздействии тепла. Общая поверхность между частицами со временем возрастает в следствии диффузионного массопереноса или диффузии атомов [155-157]. Процесс спекания был условно разделен на несколько этапов согласно Коболу [158] и Эшби [159]. Эволюцию микроструктуры при спекании можно описать следующим образом: поры или пустоты, образуются между частицами в случайной упаковке из равных частиц; круговые границы зерен создаются путем соединения двух сферических частиц, и они увеличиваются в размерах в начальной стадии спекания. При приложении внешнего давления трехмерно-взаимосвязанные каналы пор утончаются, и это приводит к появлению закрытой пористости на промежуточной стадии спекания; закрытые поры уменьшаются, и, в конце концов, исчезают на заключительной стадии спекания, которая часто сопровождается укрупнением и ростом зерна. основополагающие принципы спекания представлены в работах [160-164].

Для оптимизации структуры порошкового материала необходимо применять теоретические модели, описывающие отдельные стадии и технологические

процессы (смешивание, прессование, формование, спекание). Методы математического моделирования процесса спекания получили большое развитие, так как теоретического описания зачастую не было [165, 166]. Методы математического моделирования процесса спекания помогли обобщить все стадии и отдельные процессы уплотнения материала.

Единой теории спекания пока еще не разработано. Но уже известны основные процессы. Одни из первых на данную тему стали работы Зауэрвальда, Хюттинга, Кингстона и Бальшина [167], в которых рассмотрены процессы роста зерна, уплотнения пористого тела. Усилий локальных неоднородностей. Общей чертой этих работ является отсутствие однозначного определения механизма процесса спекания.

Первая корректная задача о кинетике спекания была четко и однозначно сформулирована Френкелем [168, 169] для спекания аморфных частиц. Полученные им решения уравнений соответствовали экспериментам. Модель Френкеля так же успешно описывает пористое тело с изолированными порами [170], которые имели сферическую форму и равномерное распределение по объему тела.

Теория диффузионно-вязкого течения поликристаллических тел, основанная на присутствии направленных потоков вакансий между границами зерен, где формула для расчета коэффициента вязкости содержит структурный параметр - размер зерна [171].

Подход, основанный на явлении пересыщения кристалла вакансиями вблизи искривленной вогнутой поверхности и направленной диффузии вакансий от мест с большей отрицательной кривизной к участкам поверхности, имеющим меньшую кривизну [172], базируется на фундаментальных законах термодинамики и на представлениях о вакансиях в кристаллической решетке как о квазичастицах, и применим только к кристаллическим твердым телам [173].

Реологическая теория спекания позволила разделить вклад энергетических и кинетических параметров процесса спекания, которая основана на использовании статистической модели пористого порошкового тела [174].

Физические модели заменили существовавшие модели для количественного описания кинетики спекания и позволили осуществить активационный анализ отдельных стадий процесса, так как они основаны на использовании обобщенной кинетической теории фазовых превращений [175]. В частности, например, в работе [165] применительно к спеканию порошковых прессовок была использована идея превращения фазы «пустоты» в фазу «вещества».

В своих работах Гегузин [176] определил механизмы массопереноса, происходящие при спекании. Он выделяет шесть основных механизмов массопередачи при спекании: механизм вязкого течения, механизм объемной диффузии (сток вакансий - выпуклая поверхность), механизм объемной диффузии (сток вакансий - граница между зернами), механизм поверхностной диффузии, механизм переноса вещества через газовую фазу и механизм граничной диффузии.

В микроскопическом масштабе процесс спекания является результатом как движения поверхности, так и движения граничной поверхности зерен, чтобы минимизировать общую суммарную поверхностную энергию и энергию на граничной поверхности зерен. В макроскопическом масштабе спекание просто описывается как уплотнение, т.е. увеличение плотности при уменьшении объема пор [177, 178]. Пространственная эволюция при спекании включает в себя явления различного масштаба: атомные, микроскопические, наноразмерные и макроскопические. Прогресс в области моделирования и имитации помог количественно предсказать микроструктурную эволюцию, и контролировать свойства получающихся изделий [179, 180]. В атомном масштабе, моделирование с помощью молекулярной динамики было применено для изучения самой ранней стадии спекания нанокристаллических частиц [181-183]. Микроскопическое моделирование спекания или моделирование на уровне частиц, которое является промежуточным между моделированием на атомном масштабе и макроскопическим континуальным моделированием, использует методы численного моделирования, такие как вариационный принцип [184, 185], метод конечных элементов [186, 187], метод граничных элементов [188], метод фазового

поля [189, 190], метод Монте-Карло [180, 191-193], метод дискретных элементов [194-196] и метод клеточных автоматов [197].

В [198], моделирование процессов спекания порошков, включая: объемную диффузию, поверхностную диффузию, граничную диффузию и вязкое течение построено на модели порошка, представляющего собой плотную упаковку сфер.

В [199] предназначена для двухмерного моделирования процессов плавления двухкомпонентных порошков при селективном лазерном спекании на основе двухкомпонентной двухфазной теплофизической модели в широком диапазоне как параметров задачи, так и параметров численного метода. В результате получается пространственное распределение температуры, объемных долей жидкой и твердой фазы легкоплавкого порошка, объемной доли тугоплавкого порошка в различные моменты времени.

Программа [200] предназначена для управления опытным образцом пресса для искрового плазменного спекания, показывающая состояние пресса.

Программа [201] предназначена для расчета режимов превращения в порошковых средах в процессе электроимпульсного спекания (синтеза) с механическим нагружением с целью получения высокоплотных композиционных материалов. Программа обеспечивает выполнение следующих функций: расчет полей концентраций химических элементов и их соединений в образце в динамике процесса; оценку напряженно-деформированного состояния образца; расчет распределения температуры в образце в процессе электроимпульсного нагрева.

Программа [202] позволяет производить послойную визуализацию распределенных тепловых полей для полноценных математических моделей, полученных при расчете методом конечных элементов; производить сравнительный анализ слоев, полученных на одном уровне, используя одну математическую модель для разных материалов.

В работе [203] было исследовано взаимодействие роста / уплотнения зерна, которое, сильно уменьшает скорость усадки на заключительных стадиях спекания для обеспечения более точного моделирования для спекания керамики.

В работе [204] представлен разработанный комплексный трехмерный связанный термо-электромеханический конечный каркасный элемент для моделирования искрового плазменного спекания. Модель конечных элементов применяется для моделирования искрового плазменного процесса с различными размерами оснастки и температурными режимами. Проведенное моделирование указывает на возможность изменения нагрева образца, в зависимости от размера оснастки. Высокие скорости нагрева и большие размеры образца повышают температуру и, в свою очередь, структуру материала градиентов в процессе обработки ИПС. Полученные результаты свидетельствуют о том, что промышленное внедрение методов ИПС должно основываться на прогнозных возможностях надежных методов моделирования.

Поскольку в процессе ИПС происходят несколько сопутствующих физико-химических явлений, таких как теплопередача и генерация, электрический ток, механика напряжения и деформации, а также химическая трансформация и спекание, предлагается поэтапная эвристическая процедура для успешного количественного моделирования. В работе [205] рассмотрено поведение ИПС конкретных конфигураций образцов, характеризующихся отсутствием порошков. Такой подход позволяет детально проанализировать систему с точки зрения электрических явлений. Выделено значение рассмотрения среднеквадратичного электрического тока для количественного определения эффекта Джоуля. Кроме того, этот подход позволяет определить электрические и тепловые сопротивления, экспериментально подтвержденные в горизонтальных контактах между стальными электродами без пятен и графитовыми прокладками в зависимости от температуры и применяемой механической нагрузки. Экспериментально обнаружено, что горизонтальные контактные сопротивления между графитовыми элементами незначительны и, соответственно, они не моделируются.

В работе [206] новый численный алгоритм основан на теоретической модели спекания двухкомпонентных порошковых материалов, с учетом кинетики изменения пористости, эволюции термомеханических свойств и изменения формы, для решения задачи спекания под действием подвижного лазерного импульса.

Закон изменения теплоемкости не влияет на распределение пористости в процессе движения импульса, а увеличение теплопроводности, как и увеличение скорости прохождения импульса в заданном диапазоне изменения параметров может нарушить режим спекания материала.

В статье [207] анализируется влияние основного фактора тепловой природы - высокой скорости нагрева. Рассмотрено взаимодействие трех механизмов транспортировки материала во время ИПС спекания: поверхностной диффузии, зерно-границной диффузии, и степенного сдвига. Высокие скорости нагрева зависят от размеров частиц, уменьшают продолжительность поверхностной диффузии, не вызывая уплотнения и, как и ускорения уплотнения уменьшают рост зерна. Это способствует спеканию порошковых систем и усиливает уплотнение за счет зерно-границной диффузии. Эксперименты подтверждают модель предсказания влияния скоростей нагрева и начальных размеров зерен на скорость усадки во время электрического тока.

Для оценки электрических, тепловых и механических полей, воздействующих на порошки во время спекания, была разработана многомерная численная модель процесса ИПС, основанная на механизме уплотнения и порожденных градиентов пористости [208]. Этот численный подход применяется для достижения критического анализа основных методологий, используемых в литературе для определения параметров уплотнения, и возможных ошибочных интерпретаций задействованных механизмов деформации. Показано, что во время спекания гранул, индуцированный градиент пористости, в основном коррелирует с существованием градиента температуры внутри порошка и на меньшем уровне с градиентом напряжений. Следовательно, температурный градиент, является решающим критерием, который необходимо контролировать во время процесса ИПС образцов большого размера, чтобы получить мелкую и однородную микроструктуру.

Растущая популярность ИПС метода заключается в очень быстрой скорости нагрева и коротком времени цикла, обусловленной эффектом Джоуля, который ограничивает рост зерна. Однако этот процесс реализует различные связанные

электрические, тепловые и механические явления. Все это затрудняет разработку процесса и применяется для рутинного промышленного производства, что побудило разработку инструментов численного моделирования для понимания и оптимизации процесса. Предложена численная модель [209] прогнозирования для уплотнения порошков требует хорошего понимания механического поведения, в данном случае - закона вязкопластического сжатия. Характеристика материала во время уплотнения использовалась с упором на поведение ползучести плотных и пористых материалов, используемых для моделирования спекания.

В работе [210] рассмотрена модель ползучести уплотнения для явного выяснения влияния плотности тока на кинетику уплотнения с учетом электромиграции. Обнаружено, что увеличение плотности тока уменьшает энергию активации уплотнения (энергетический барьер), тем самым ускоряя уплотнение порошка. По сути, быстрое уплотнение вызвано постоянным током, который ускоряет массовый транспорт и увеличивает подвижность дислокаций.

В работе [211] представлены результаты моделирования прямого синтеза композитов с использованием активации поля. Проведено исследование имитации экспериментального процесса синтеза искровой плазмы, который ранее использовался для одновременного синтеза и уплотнения материалов, включая нанофазы. Результаты показывают временную зависимость для образования двух продуктов. Показано, что переход от объемного сгорания, в котором реагенты мгновенно превращаются в продукты по всему образцу, к волнообразной реакции, в которой переходный фронт проходит образец за конечное время зависит от размера и продукта образца. Обратные фронты пересекают образец как концентрические волны, распространяющиеся наружу или внутрь в зависимости от состава композита и от проводимости кристалла.

В работе [212] представлена методика моделирования упругопластической конститутивной реакции нанокompозитов частиц спеченной металлической матрицы методом искровой плазмы. Сформулированная методология включает в себя эффект укрепления Холла-Петча, укрепление Орона, укрепление плотности дислокаций, усиление переноса нагрузки и пористость на эластопластическом

отклике нанокompозита металлической матрицы с использованием метода гомогенизации среднего поля, используемого в сочетании с функцией пластического упрочнения для металлической матрицы. Это зависит от размера кристаллитов металлической матрицы, размера частиц включения и объемной доли включения. Влияние параметров процесса спекания вводится в модель с использованием модели роста зерна, которая может оценивать средний размер кристаллитов матрицы в зависимости от времени спекания, температуры спекания, размера включения и объемной доли включения. Сформулированная методология была проверена на основе экспериментально измеренных размеров кристаллитов и напряженно-деформированных откликов образцов нанокompозита Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Проведенный анализ показал, что количество работ в области создания программного обеспечения и моделирования процессов получения нанокompозитов, процессов измельчения порошков, искрового плазменного спекания порошков позволил заключить следующее:

- в области процессов измельчения отсутствует:

1) программные модули, позволившие учесть различные гипотезы механизмов разрушения, механизмов истирания;

2) программные модули, позволявшие рассчитать размер частиц, устойчивых к дроблению;

3) программные модули для расчета процессов измельчения порошков на основе карбида кремния, учитывающие их характерные особенности;

- в области искрового плазменного спекания отсутствуют программные модули позволяющие учитывать физико-химическую сущность явлений, протекающих на стадиях спекания: стадии нагрева, стадии выдержки; учитывать эволюцию распределения пор по размерам на этих стадиях во времени.

#### **1.4 Постановка задачи исследования**

Литературный обзор дает описание керамоматричных композитов на основе кислородных и бескислородных матриц. Приведены отрасли, где применяются

керамоматричные композиты на основе кислородных и бескислородных матриц. Приведены описания структуры и свойств керамоматричных композитов.

Из приведенного литературного обзора по керамоматричным композитам на основе кислородных матриц следует, что для снижения температур консолидации и достижения улучшенных характеристик широко применяется различного вида упрочняющие добавки в виде компонентов эвтектических систем и оксидов редкоземельных металлов. Особенное внимание уделяется в последнее время выбора оксида циркония стабилизированного оксидом иттрия в качестве добавки и оксида алюминия в качестве матрицы, что приводит к высоким показателям свойств керамоматричного композита конструкционного назначения, которые могут применяться в оборонной, авиационной отраслях промышленности, а также в качестве деталей для электроники. Поэтому первым объектом исследования в диссертационной работе был выбран композит на основе эвтектики  $Al_2O_3-ZrO_2(Y_2O_3)$ .

Также в литературном обзоре отмечено, что за последние годы появилось много работ по получению керамоматричных композитов на основе карбида кремния с добавками  $MgAl_2O_4$  и бора. Выбор алюмомагнезиальной шпинели в качестве добавки и карбида кремния в качестве матрицы для получения композита на основе бескислородной матрицы обусловлен защитой от окисления и снижением температуры спекания карбида кремния (что делает стадию спекания  $SiC-MgAl_2O_4$  энергетически выгодной). Такие керамоматричные композиты используются в авиационной и космической отраслях промышленности. Вторым объектом исследования был выбран композит  $SiC-MgAl_2O_4$ .

Также в литературном обзоре много внимания уделяется углеродным нанотрубкам как армирующей добавке, которая приводит к улучшению прочностных характеристик композита и к существенному увеличению коэффициента трещиностойкости. Поэтому два объекта исследования были также армированы углеродными нанотрубками.

А в качестве третьего объекта исследования был выбран композит  $SiC-B$ . Так как из литературного обзора следовало, что наличие добавки бора влияет на

явление рекристаллизации зерен в композите и приводит к мощному эффекту повышения жаростойкости, что позволяет использовать такой композит в авиационной, в основном космической технике.

В литературном обзоре отмечается, что среди методов спекания в последнее время приобретает большую популярность метод искрового плазменного спекания. Растущая популярность ИПС метода заключается в очень быстрой скорости цикла, обусловленным эффектом Джоуля, который ограничивает рост зерна. Поэтому в диссертационной работе в качестве процесса спекания 3-х керамоматричных композитов был выбран процесс искрового плазменного спекания.

Из литературного обзора видно, что существуют математические модели процессов, протекающих при спекании. Подходы, основанные на аппарате физики твердого тела, с моделированием композиционного материала на основе методов конечных элементов рассчитывают напряжения в заданной структуре композита с зафиксированными границами пор и зерен. Нас же интересуют явления, приводящие к «залечиванию» пор и увеличению зерна при рекристаллизации в ходе процесса спекания, когда меняется структура композита. В работах основоположников физики спекания, например Я.Е. Гегузина рассматривается скорость изменения поры через поток вакансий, который пропорционален прилагаемому давлению. Фактически закладывается термодинамический подход, скорость является термодинамическим потоком, а прилагаемое давление является термодинамической движущей силой. Поэтому в работе при моделировании рассматривали позиции термодинамического подхода. Скорость изменения поры и зерна – это термодинамические потоки, которые определяются произведением феноменологического коэффициента на движущую силу процессов. Следует отметить, что практически отсутствуют работы, в которых бы одновременно могли моделировать динамику распределения пор по размерам, динамику распределения зерен по размерам в ходе процесса спекания.

Таким образом, целью диссертационной работы является:

- проведение экспериментальных исследований и создание математического описания получения композитов (на базе кислородных и бескислородных матриц),

чтобы определить оптимальные условия получения керамоматричных композитов с заданными свойствами:

- для композита  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{-УНТ}$ , полученного искровым плазменным спеканием: пористость  $< 0,2 \%$ , прочность на изгиб  $> 850$  МПа, микротвердость  $\geq 17,7$  ГПа, коэффициент трещиностойкости  $> 7$  МПа $\cdot\text{м}^{1/2}$ ;

- для композита  $\text{SiC-MgAl}_2\text{O}_4\text{-УНТ}$ , полученного искровым плазменным спеканием: пористость  $< 0,5 \%$ , прочность на изгиб  $> 500$  МПа, микротвердость  $\geq 26$  ГПа, коэффициент трещиностойкости  $> 6$  МПа $\cdot\text{м}^{1/2}$ , убыль массы (жаростойкость)  $\leq 2,2 \%$ , коэффициент теплопроводности  $> 50$  Вт/(мК);

- для композита  $\text{SiC-B}$ , полученного искровым плазменным спеканием: пористость  $\leq 1 \%$ , прочность на изгиб  $230$  МПа, микротвердость  $> 26$  ГПа, коэффициент трещиностойкости  $\geq 5$  МПа $\cdot\text{м}^{1/2}$ , убыль массы (жаростойкость)  $\leq 0,2 \%$ .

Для достижения цели поставлены следующие задачи:

- проведение экспериментальных и аналитических исследований:
  - проведение экспериментальных исследований по получению порошка эвтектической композиции в системе  $0,5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,42\text{ZrO}_2\text{-}0,08\text{Y}_2\text{O}_3$  методом гетерофазного соосаждения;
  - получение алюмомагнезиальной шпинели;
  - исследование процесса искрового плазменного спекания композитов  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{-УНТ}$ ,  $\text{SiC-MgAl}_2\text{O}_4\text{-УНТ}$ ,  $\text{SiC-B}$ ;
- на основе математической модели процесса измельчения определение оптимальных условий процесса измельчения карбида кремния с получением заданного значения размера частиц;
- построение математической модели процесса искрового плазменного спекания керамоматричного композита  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{-УНТ}$ ,  $\text{SiC-MgAl}_2\text{O}_4\text{-УНТ}$ ,  $\text{SiC-B}$ ;
- проведение вычислительного эксперимента и определение оптимальных условий получения композита  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{-УНТ}$ ,  $\text{SiC-MgAl}_2\text{O}_4\text{-УНТ}$ ,  $\text{SiC-B}$ .

## Глава 2. Экспериментальные исследования

Исследования по получению композиционных материалов на основе керамической матрицы проводились на кафедре химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева под руководством доцента Н.А. Поповой, с привлечением оборудования кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева и Центра коллективного пользования им. Д.И. Менделеева.

В главе 2 описаны экспериментальные исследования процесса получения керамоматричных композиционных материалов следующих составов:

- на основе кислородной матрицы:
  - эвтектическая система оксид алюминия и диоксида циркония стабилизированного оксидом иттрия, армированная углеродными нанотрубками;
- на основе бескислородной матрицы карбида кремния с добавками:
  - алюмомагнезиальная шпинель, армированная углеродными нанотрубками;
  - бор.

### 2.1 Исследования исходных материалов

Свойства керамоматричных композитных материалов зависят от состава композиции и сочетания компонентов, и структурно-фазовых состояний компонентов.

Исходные порошковые материалы в качестве матрицы:

- эвтектическая композиция  $0,5\text{Al}_2\text{O}_3-0,42\text{ZrO}_2-0,08\text{Y}_2\text{O}_3$  полученная методом обратного гетерофазного осаждения, с последующим высокотемпературным синтезом на воздухе в РХТУ им. Д.И. Менделеева (оксид алюминия ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) марки ГК-1);
- карбид кремния ( $\alpha\text{-SiC}$ ) марки F-1000.

Исходные порошковые материалы в качестве добавок:

- алюмомагнезиальная шпинель ( $MgAl_2O_4$ ) полученная синтезом гидроксида алюминия и оксида магния (в виде гидроксикарбоната магния) в РХТУ им. Д.И. Менделеева (оксид алюминия ( $\alpha-Al_2O_3$ ) марки ГК-1);
- бор (В) марки Б-99А.

Для исследования структурно-фазовых параметров исходные порошковые материалы для получения функциональных керамоматричных композитов на основе оксидных и бескислородных матриц, упрочненных дисперсными частицами и армирующими структурами подвергали предварительной комплексной характеристике по их морфологическим, гранулометрическим и фазово-структурным свойствам.

Исследования морфологических характеристик исходных материалов проводили на основе полученных микрофотографий исследуемого порошка методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) при температуре 20-30 °С на микроскопе Tescan Mira 3 LMN. Результаты исследований морфологических характеристик исходных порошковых материалов представлены на рисунках 2.1, 2.4, 2.7.

Гранулометрический состав исходных материалов определяется измерением распределения частиц по размеру методом лазерной дифракции на дифракционном анализаторе Analysette 22 MicroTec Plus при температуре 20-30 °С. Результаты исследований гранулометрических характеристик исходных порошковых материалов представлены на рисунках 2.2, 2.5, 2.8. Гранулометрический состав порошка по размерам указан для D10, D50, D90 это показывает, что 10, 50 и 90 % частиц имеют указанный размер.

Фазово-структурные свойства исходных материалов проводили при температуре 20-30 °С методом рентгенодифракционного анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре PANalytical Empyrean путем съемки спектра рентгеновской дифракции порошка и обработки с помощью программного обеспечения «HighScore Plus». Результатами измерений является количественное соотношение фаз в исходном порошковом материале. Результаты исследований

структурно-фазовых характеристик исходных порошковых материалов представлены на рисунках 2.3, 2.6, 2.9.

Порошок оксида алюминия  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  марки ГК-1 производства ЗАО «ПГЗ» (рисунок 2.1) состоит из частиц с равноосной формой, близкой к изометричной, границы частиц слегка сглажены кристаллографически оформлены.

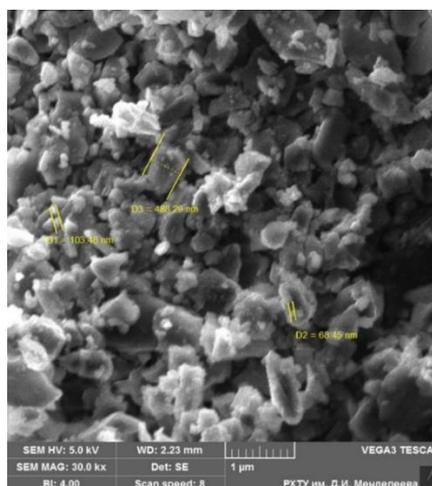


Рисунок 2.1 – СЭМ-изображение порошка оксида алюминия ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Гранулометрический состав порошка оксида алюминия (рисунок 2.2) имеет довольно широкий разброс по размерам,  $D_{10} = 0,18$  мкм,  $D_{50} = 2,45$  мкм,  $D_{90} = 8,49$  мкм. Дифференциальная кривая распределения подтверждает наличие в порошке наномикронных фракций оксида алюминия.

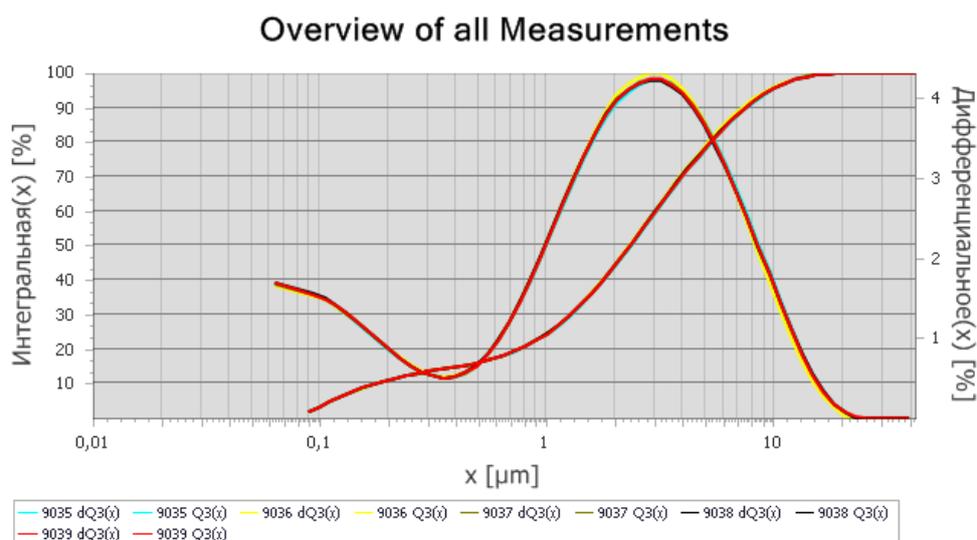


Рисунок 2.2 – Гранулометрический состав порошка оксида алюминия ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Порошок состоит из одной высокотемпературной  $\alpha$ -модификации оксида алюминия (рисунок 2.3), примесей не обнаружено. Уширение рефлексов у основных линий подтверждает наличие в порошке субмикронных фракций менее 60 нм.

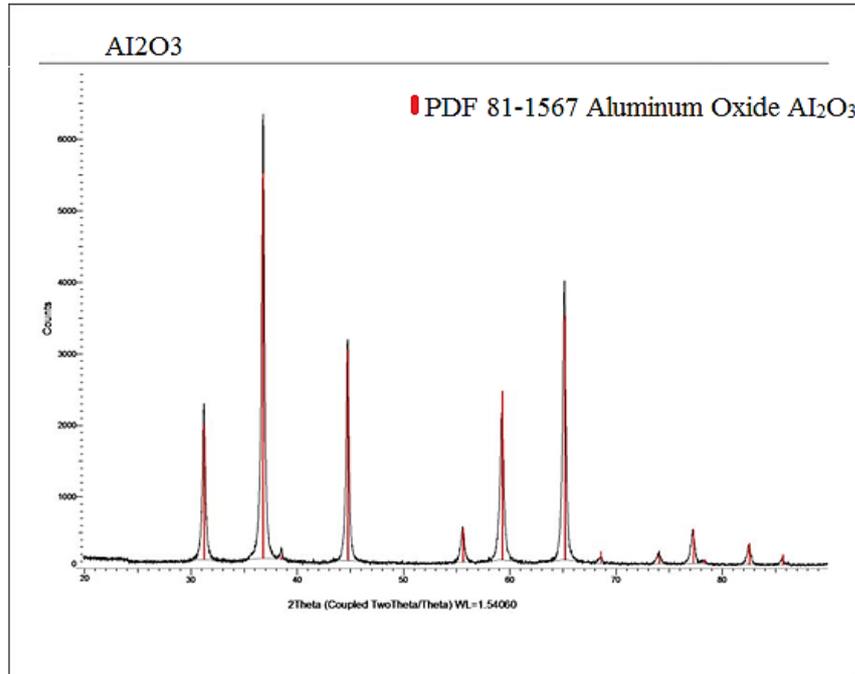


Рисунок 2.3 – Дифрактограмма порошка оксида алюминия ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Порошок карбида кремния  $\alpha$ -SiC марки F-1000 производства Волжский абразивный завод (рисунок 2.4) состоит из частиц с равноосной формой, близкой к изометричной, границы частиц прямые кристаллографически оформлены.

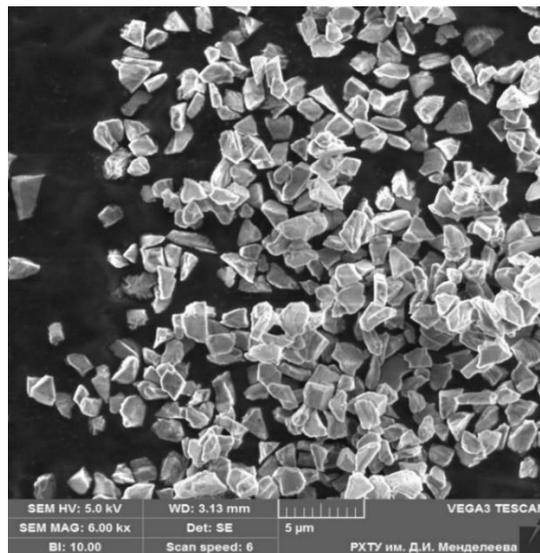


Рисунок 2.4 – СЭМ-изображение порошка карбида кремния ( $\alpha$ -SiC)

Гранулометрический состав порошка карбида кремния (рисунок 2.5) характеризуется полифракционностью: около 15 % порошка представлено фракцией с размером 0,1 – 0,4 мкм, а остальной порошок – фракцией 0,4 – 11,0 мкм,  $D_{10} = 2,0\text{ мкм}$ ,  $D_{50} = 3,4\text{ мкм}$ ,  $D_{90} = 6,3\text{ мкм}$ .

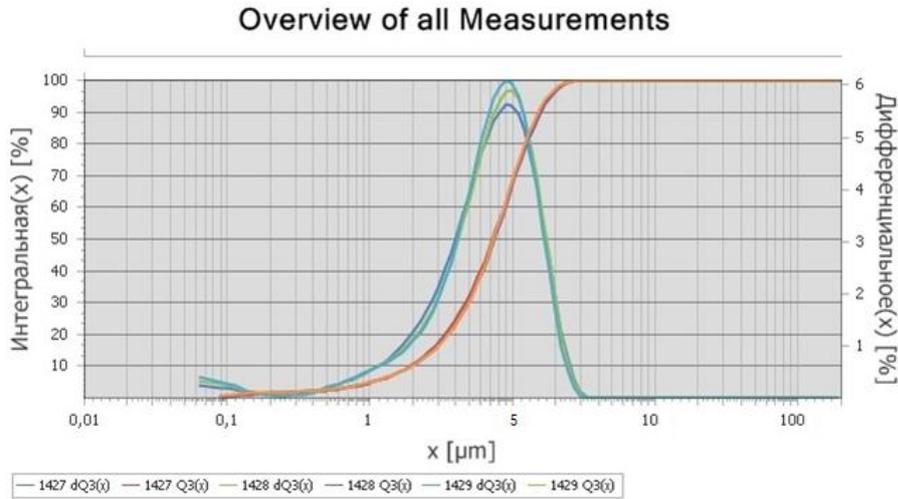


Рисунок 2.5 – Гранулометрический состав порошка карбида кремния ( $\alpha$ -SiC)

Порошок карбида кремния (рисунок 2.6) монофазный, основная фаза – гексагональная модификация карбида кремния в виде сателлитов к основным линиям карбида кремния, присутствуют следы предположительно одного из политипов карбида кремния, идентификация которого затруднена его малым содержанием. Посторонних примесей в порошке не обнаружено.

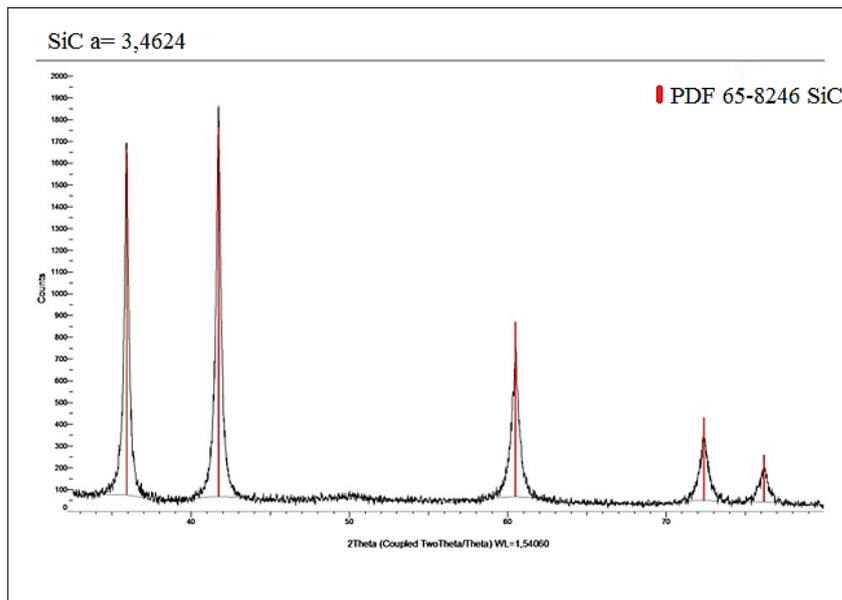


Рисунок 2.6 – Диффрактограмма порошка карбида кремния ( $\alpha$ -SiC)

Порошок бора марки Б-99А (рисунок 2.7) состоит из частиц с равноосной формой, близкой к изометричной, границы частиц прямые кристаллографически оформлены.

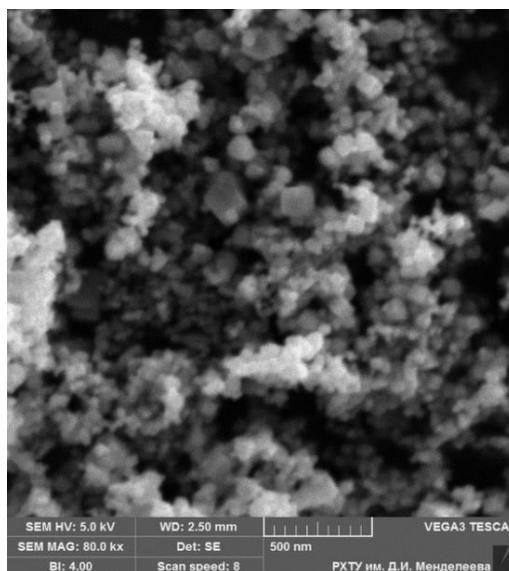


Рисунок 2.7 – СЭМ-изображение порошка бора (В)

Порошок бора (рисунок 2.8) имеет широкий разброс по размеру величиной 2-го порядка,  $D_{10} = 0,29$  мкм,  $D_{50} = 2,44$  мкм,  $D_{90} = 3,63$  мкм. Присутствует дисперсная составляющая менее 0,2 мкм, с объемной долей не более 8%.

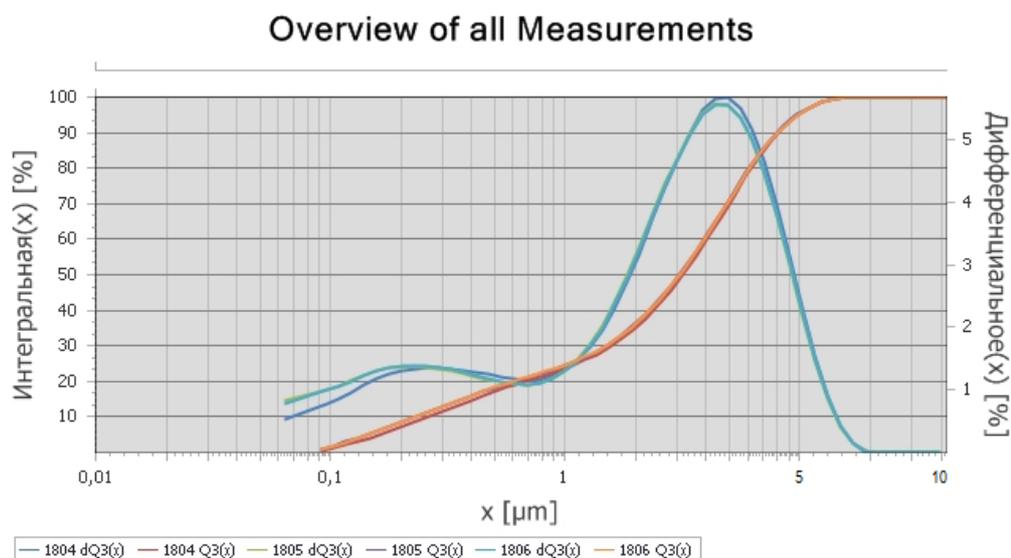


Рисунок 2.8 – Гранулометрический состав порошка бора (В)

Фазовый состав порошка бора (рисунок 2.9) характеризуется наличием одной кристаллической фазы. В качестве примеси в незначительном количестве в виде

гало в ближних углах на рентгенограмме присутствует аморфная фаза оксида бора. Уширение рефлексов на основных линиях бора показывает наличие субмикронного бора.

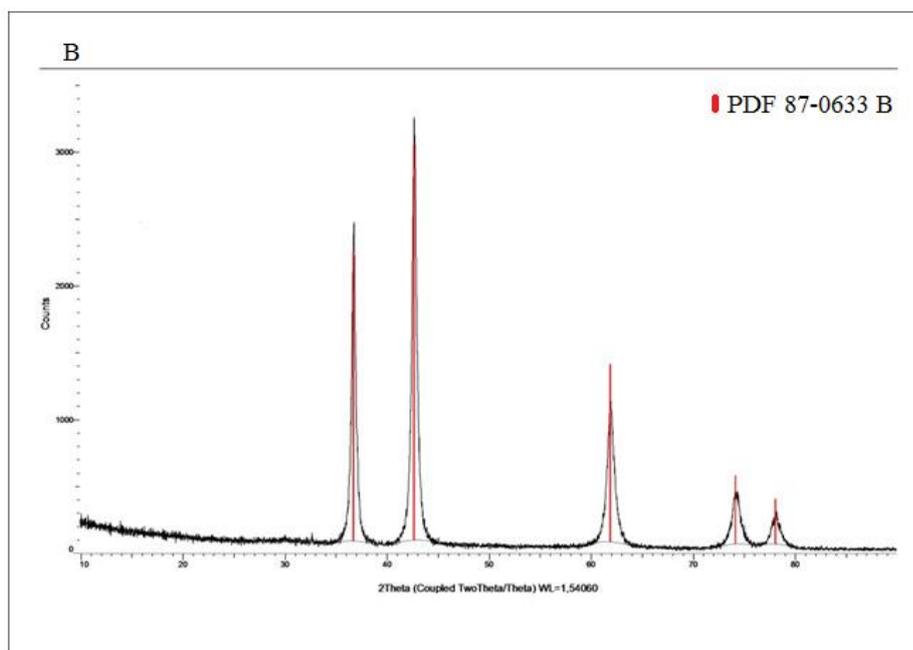


Рисунок 2.9 – Дифрактограмма порошка бора (B)

Сводные данные о структурно-фазовых параметрах исходных порошков разрабатываемых композиционных материалов представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 - Результаты структурно-фазовых характеристик исходных материалов

Компонент	Результаты исследований		
	Гранулометрический состав	Морфология	Рентгенофазовый анализ
$Al_2O_3$	D10 = 0,18 мкм, D50 = 2,45 мкм, D90 = 8,49 мкм	равноосная близкая к изометричной	$\alpha-Al_2O_3$
SiC	D10 = 2,05 мкм, D50 = 3,42 мкм, D90 = 6,31 мкм	равноосная близкая к изометричной	6H SiC
B	D10 = 0,29 мкм, D50 = 2,44 мкм, D90 = 3,63 мкм	равноосная близкая к изометричной	B

Проведенное исследование позволяет заключить, что исходные порошковые материалы имеют достаточно широкое распределение частиц по размерам. 50 % частиц оксида алюминия имеют размер 2,45 мкм; карбида кремния - 3,42 мкм; бора - 2,44 мкм.

### 2.1.1 Углеродные нанотрубки

Для проведения исследований, направленных на получение композитов, упрочненных армирующим наполнителем, были выбраны углеродные нанотрубки, полученные в РХТУ им. Д.И. Менделеева [213-216], путем каталитического пиролиза метана. Многослойные углеродные нанотрубки, использованные в этой работе, были синтезированы пиролизом метан-водородной газовой смеси на подложке с катализатором  $(\text{Fe}_{0.45}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.40})_2\text{O}_3$ , температура пиролиза составляла 690-720 °С [213-216]. На рисунке 2.10 представлены фотографии углеродных нанотрубок, полученные с помощью просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ).

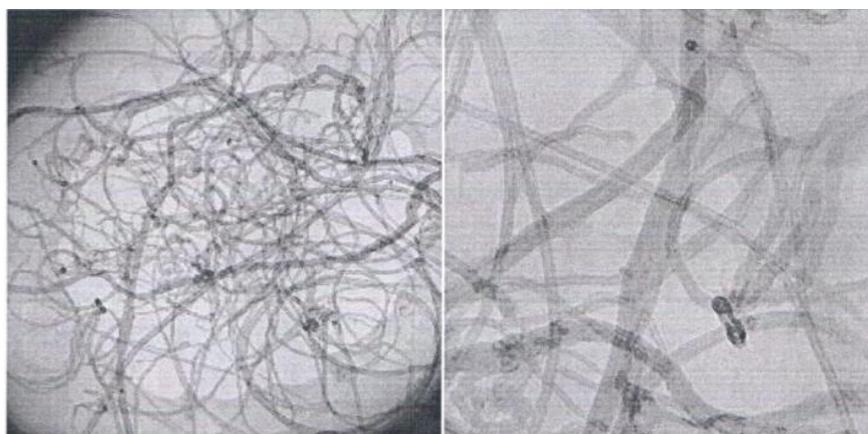


Рисунок 2.10 – ПЭМ-изображение УНТ

Важной характеристикой углеродных наноматериалов, в том числе и нанотрубок является удельная поверхность. Характеристики пористой структуры углеродных нанотрубок: удельная поверхность 106 м<sup>2</sup>/г, суммарный удельный объем пор 1,61 см<sup>3</sup>/г, удельный объем мезапор 1,59 см<sup>3</sup>/г, объем микропор 0,05 см<sup>3</sup>/г, преобладающий диаметр мезапор 2,3 нм, внешний диаметр 5,40 нм, внутренний диаметр 3-10 нм, количество слоев 5-18, длина 20-25 мкм.

Используемые нанотрубки представляют собой запутанные волокна бамбукообразной структуры с большим количеством внутренних перемычек. Присутствует небольшое количество остаточного катализатора и аморфного углерода – не более 5%.

### *Диспергирование УНТ*

Основываясь на литературных данных, представленных в главе 1 для получения однородной дисперсии УНТ, был выбран метод и режим ультразвуковой обработки УНТ в растворе ПВС.

С помощью диспергатора Sonoplus, при мощности 75 %, длительность импульсов составляла 0,5 с и перерыв в 0,5 с, в водном растворе ПВС (концентрация 1 %) УНТ обрабатывали ультразвуком. Время обработки соответствует количеству УНТ. На рисунке 2.11 представлены фотографии структуры УНТ после диспергирования в ПВС.

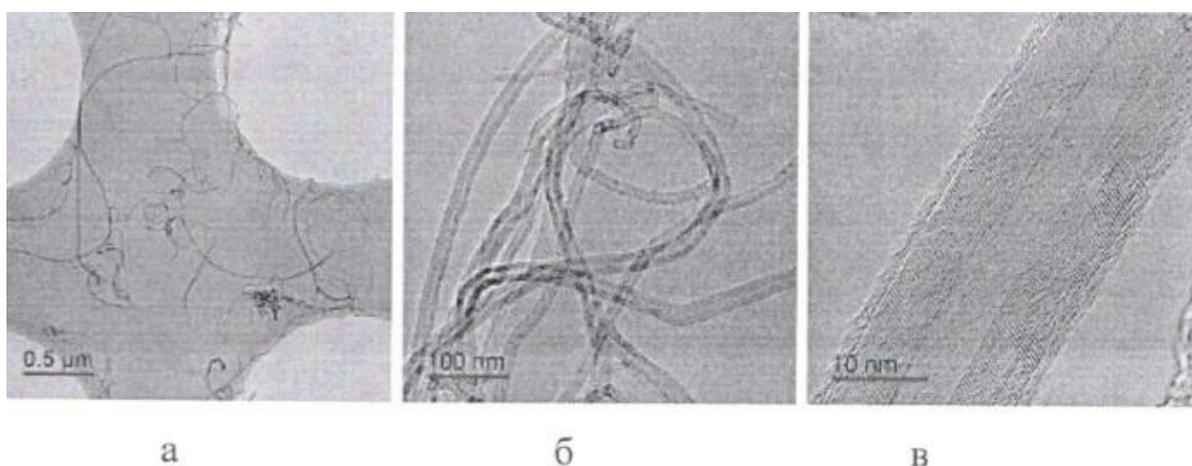


Рисунок 2.11 – Углеродные нанотрубки после диспергирования в ПВС (а, б) и структура отдельной МУНТ (в)

На рисунке 2.12 представлены фотографии суспензии углеродных нанотрубок в водном растворе ПВС содержанием 1% до диспергирования и после.

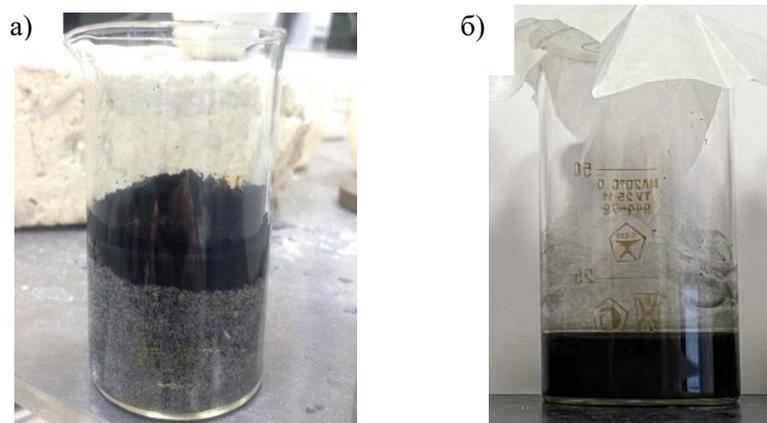


Рисунок 2.12 – Вид суспензии углеродных нанотрубок в водном растворе ПВС 1 %: а) – до диспергирования, б) – после диспергирования

Благодаря такому режиму диспергации в растворе ПАВ нанотрубки равномерно гомогенизированы и распределены в растворе на длительное время. Полученная суспензия имела черная цвет, была непрозрачной без видимого осадка и включений.

### 2.1.2 Измельчение порошка карбида кремния

Для проведения эксперимента по измельчению порошка карбида кремния ( $\alpha$ -SiC) марки F-1000 производства Волжский абразивный завод, использовались экспериментальная установка планетарная шаровая мельница PM400, Retsch и дифракционный анализатор AnAlysette 22 MicroTec Plus для определения распределения частиц по размерам [154].

Мельница PM400, Retsch работает с размером исходного материала до 10 мм. Максимальное количество размольных стаканов, устанавливаемых на несущем диске – 4 шт. Размер размольных стаканов может варьироваться от 15 до 500 мл. Присутствует возможность управления скоростью вращения планетарного диска в диапазоне [15; 400] оборотов в минуту. Для измельчения применяются мелющие тела из оксида циркония ( $ZrO_2$ , плотность  $5680 \text{ кг/м}^3$ ) и карбида вольфрама (WC, плотность  $15770 \text{ кг/м}^3$ ).

Суть экспериментального исследования заключается в последовательной загрузке в размольные стаканы: мелющих шаров размером 10 мм с заданным типом

и количеством; порошка карбида кремния; поверхностного активного вещества. Во время каждой серии отбирали пробы порошка через определенные промежутки времени. Полученные пробы передавались на анализ на лазерном диффракциометре для получения значений размеров частиц. Скорость вращения мельницы устанавливалась 250 и 400 оборотов в минуту. Соотношение «шары:ПАВ:порошок» составляло 4:1:1. В качестве поверхностно активных веществ использовался изопропиловый (таблица 2.2) и этиловый (таблица 2.3) спирт, 10% водный раствор поливинилпирролидона (ПВП) (таблица 2.4). Также рассмотрен вариант с сухим помолом (таблица 2.5).

Таблица 2.2 – Результаты экспериментальных исследований. ПАВ – изопропиловый спирт

№ эксперимента	Кол-во оборотов, об/мин	Плотность шаров, кг/м <sup>3</sup>	Средний размер, мкм
1	250	5680	2,147
2	250	5680	2,419
3	400	5680	1,236
4	400	5680	1,79

Таблица 2.3 – Результаты экспериментальных исследований. ПАВ – этиловый спирт

№ эксперимента	Кол-во оборотов, об/мин	Плотность шаров, кг/м <sup>3</sup>	Средний размер, мкм
1	400	5680	2,012
2	400	5680	2,033
3	400	5680	1,78
4	400	5680	1,94

Таблица 2.4 – Результаты экспериментальных исследований. ПАВ – поливинилпирролидон

№ эксперимента	Кол-во оборотов, об/мин	Плотность шаров, кг/м <sup>3</sup>	Масса 10% раствора, г	Средний размер, мкм
1	400	15770	0,01	1,521
2	400	15770	0,02	1,287
3	400	15770	0,03	0,9475
4	400	15770	0,04	0,351

Таблица 2.5 – Результаты экспериментальных исследований. Сухой помол

№ эксперимента	Кол-во оборотов, об/мин	Плотность шаров, кг/м <sup>3</sup>	Средний размер, мкм
1	400	5680	2,338
2	400	5680	2,411
3	400	15770	1,788
4	400	15770	1,514
5	400	15770	1,702
6	400	15770	1,188
7	400	15770	1,38

По полученным экспериментальным данным видно, что присутствует зависимость интенсивности дробления от типа мелющих тел, скорости вращения барабанов и от типа поверхностно активных веществ.

В ходе проведения экспериментального исследования получены значения средних размеров частиц, а также распределение частиц по размерам при этом варьировали число оборотов в минуту и поверхностно-активным веществом. На основании проведенных экспериментальных исследований по измельчению порошка карбида кремния были выбраны: ПАВ – поливинилпирролидон (0,04 г. 10% водный раствор), мелющие тела из карбида вольфрама ( $d=10$  мм), количество оборотов – 400 об/мин. Средний размер частиц порошка карбида кремния при этом режиме  $< 0,5$  мкм.

### 2.1.3 Получение эвтектической системы $Al_2O_3-ZrO_2(Y_2O_3)$

Композит  $Al_2O_3-ZrO_2(Y_2O_3)$  имеет тройную эвтектику при мольном соотношении  $Al_2O_3-5,0$  моль %:  $ZrO_2-4,2$  моль %:  $Y_2O_3-0,8$  моль %.

Совместное соосаждение эвтектической структуры в системе  $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$  из растворов хлористых солей алюминия, циркония и иттрия в раствор осадителя (гидроксид аммония –  $NH_4OH$ ) необходимо для получения в конечном итоге фазы кубического твердого раствора цирконий-иттрий флюорит и гидроксида алюминия байеритной структуры. Исходя из значения pH для отдельных компонентов  $Al(OH)_3$  (pH 6,5-7,5) и  $Y(OH)_3$  (pH 7,0-8,5),  $Zr(OH)_4$  (pH

7,0-8,0), стехиометрическое соотношение в осадке для эвтектической системы  $0,50\text{Al}_2\text{O}_3-0,42\text{ZrO}_2-0,08\text{Y}_2\text{O}_3$  достигается при pH-9.

Первой стадией получения эвтектической системы было получение гидроксидов всех веществ с помощью метода гетерофазного химического соосаждения.

### *Кинематические и термодинамические параметры процесса обратного химического соосаждения*

Целью технологии обратного гетерофазного соосаждения порошков оксигидратов являлось определение кинетических и термодинамических параметров процесса кристаллизации.

Для совместного осаждения использовали растворы солей следующих составов:

- $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) (порошок  $\text{YCl}_3$  Завод редкоземельных металлов),
- $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) (порошок  $\text{AlCl}_3$  Acros Organic),
- $\text{ZrOCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (порошок  $\text{ZrOCl}_2$  Завод редкоземельных металлов).

Осаждение вели с помощью распылителя в раствор аммиака (25 % ОСЧ 23-5, Сигма Тек).

Порошки хлорида алюминия, оксихлорида циркония, хлорида иттрия, заливали дистиллированной водой в стеклянной колбе до 600 мл и нагревали до образования насыщенного раствора. Затем насыщенный раствор соли, нагретый до примерно  $100 \pm 5$  °С распыляли сжатым азотом под давлением  $(1 \div 2) \cdot 10^4$  Па через стеклянный капилляр диаметром 1,0÷1,5 мм в насыщенный раствор аммиака, охлажденный до -20 °С.

Используем вакуумное фильтрование для полученной смеси - способ фильтрования жидкостей, при котором для перемещения фильтруемой жидкости сквозь фильтрующий элемент используется разница между атмосферным давлением снаружи приёмника фильтрата и искусственно уменьшенным

давлением (вакуумом) внутри него. Переносим полученную смесь на воронку Бюхнера и промываем дистиллированной водой в колбе Бунзена. Заливаем ацетон для того, чтобы просушить полученный порошок. Высушенный порошок измельчали 40 минут в планетарной мельнице шарами при соотношении мелющие тела:материал 5:1. Суспензию помещали в сушильный шкаф и высушенный порошок протирали через капроновое сито 100 мкм.

Для определения кинематических и термодинамических параметров кристаллизации-соосаждения с целью получения монофазного осадка заданного состава исследовали влияния параметров:

1. осадителя: температуры осадителя ( $T_{ос}$ ) в диапазоне  $-10 \div 10$  °С и избытка осадителя на структуру порошков оксигидратов (морфология, фазовый состав, гранулометрия);
2. времени выдержки осадка в маточном растворе на структуру порошков оксигидратов и размер первичных кристаллитов.

Исследования гранулометрического состава проводили на лазерно-дифракционном анализаторе Analysette 22 MicroTec plus.

Дифрактограммы образцов были получены на дифрактометре PANalytical Empyrean. Дифрактограммы снимались сканированием по точкам с шагом  $0,01^\circ$ . Определение размера области когерентного рассеяния (ОКР) и уточнение параметров элементарной ячейки проводилось методом Ритвельда [217].

Морфологию частиц, исследуемых образцов определяли методом растровой электронной микроскопии с помощью настольного электронного микроскопа Hitachi TM3000.

Температуру кристаллизации определяли методом дифференциально-термического анализа на термическом синхронном анализаторе Netzsch STA 449 F1 Jupiter с блоком масс-спектрометр Netzsch QMS 403 Aeolos в температурном интервале 20 - 1400 °С.

Определение влияния параметров осадителя: температуры осадителя ( $T_{oc}$ ) в диапазоне  $-10 \div 10$  °С и избытка осадителя на структуру порошков оксигидратов

Определено, что температура, концентрация и избыток осадителя не влияют на агломерированность порошка оксигидратов (рисунки 2.13, 2.14).

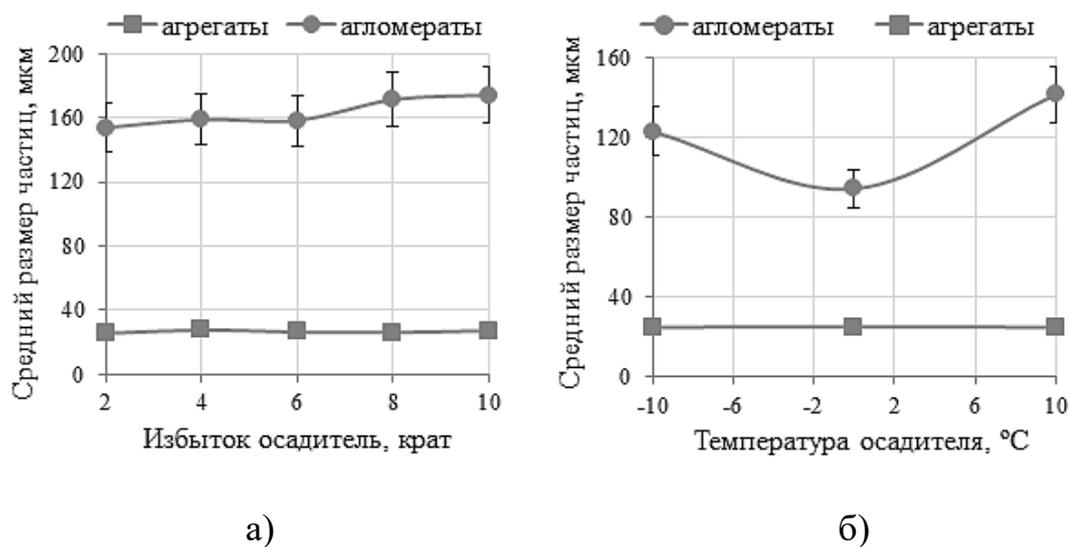


Рисунок 2.13 – Влияние избытка и температуры осадителя на средний размер частиц порошков оксигидратов (а – избыток осадителя, б – температура осадителя)

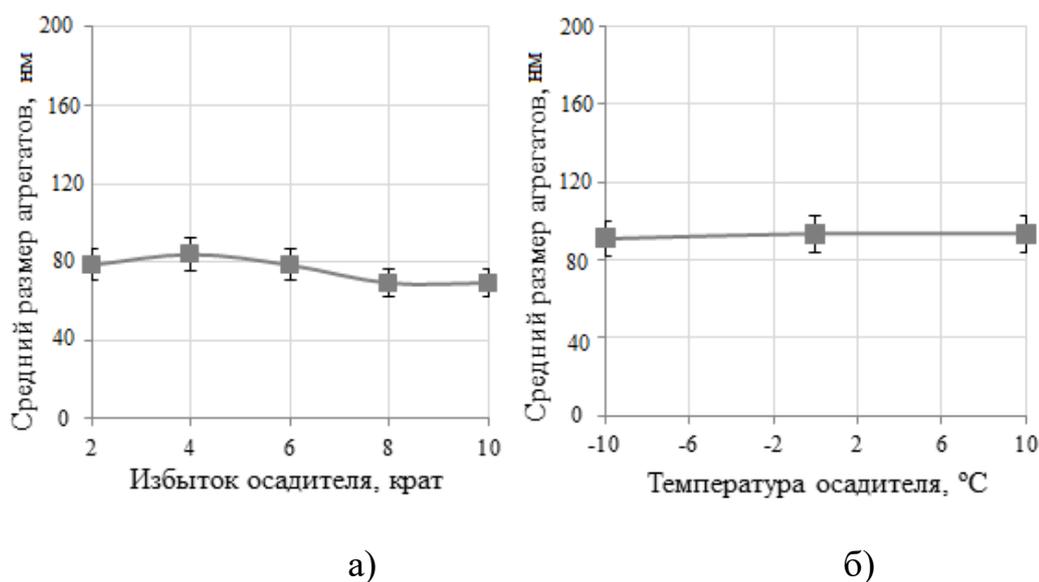


Рисунок 2.14 – Влияние избытка и температуры осадителя на средний размер частиц порошков оксигидратов после диспергации (а – избыток осадителя; б – температура осадителя)

Установлено, что увеличение избытка осадителя с 2 до 6 крат снижает содержание фракции с размером агрегатов  $7 \div 40$  мкм с 21 до 10 %. Дальнейшее увеличение избытка осадителя не приводит к изменению содержания фракции с размером агрегатов  $7 \div 40$  мкм (рисунок 2.15).

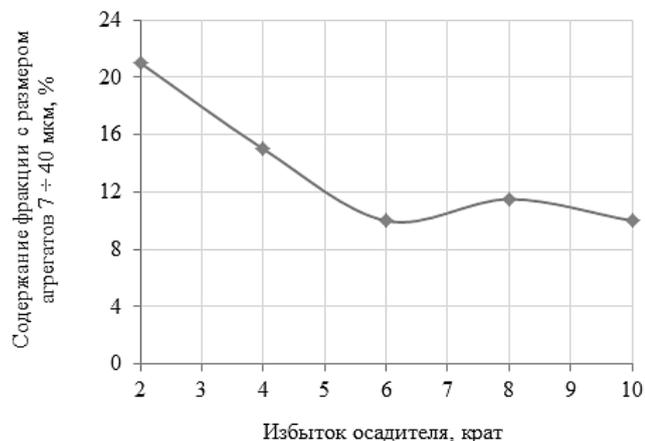
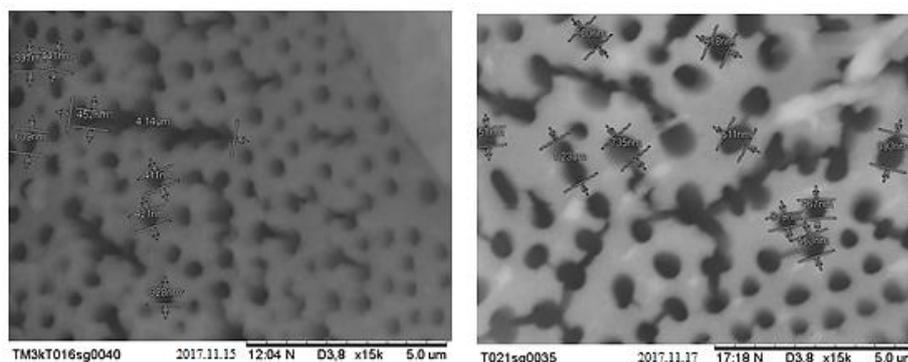


Рисунок 2.15 – Зависимость содержания фракции с размером агрегатов  $7 \div 40$  мкм от избытка осадителя

При анализе микроструктуры порошков оксигидратов, синтезированных с применением различного избытка осадителя зафиксировано изменение формы и размера ячеистой структуры, не влияющей на агрегативность и механическую прочность агрегатов (рисунок 2.16).



а)

б)

Рисунок 2.16 – Микрофотографии порошков оксигидратов, синтезированных с применением различного избытка осадителя при увеличении  $\times 15000$  (а – 2-кратный избыток осадителя; б – 10-кратный избыток осадителя)

Оценка влияния избытка осадителя на размер первичных кристаллитов после стадии синтеза при температуре 1400 °С в матрице композита показала наименьшее значение ОКР при 8-кратном избытке осадителя (рисунок 2.17). Влияния температуры осадителя в диапазоне -10 ÷ 10 °С на размер первичных кристаллитов не выявлено (рисунок 2.18).

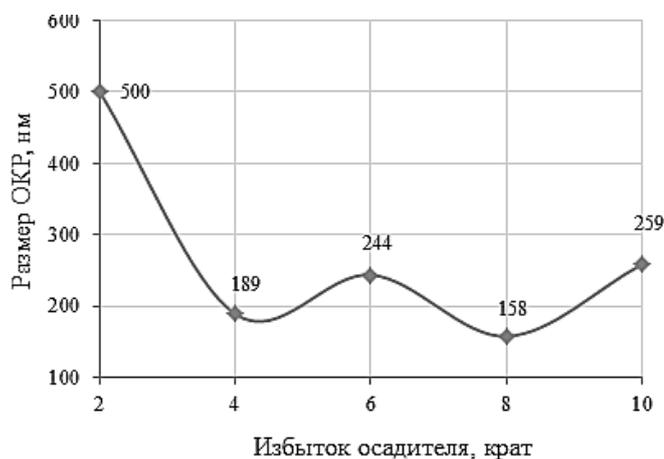


Рисунок 2.17 – Зависимость размера ОКР керамического порошка от избытка осадителя

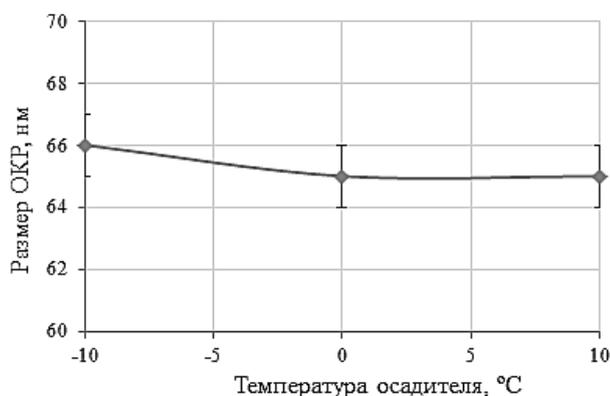


Рисунок 2.18 – Зависимость размера ОКР эвтектической структуры в матрице композита от температуры осадителя

Установлено, что температура осадителя в диапазоне -10 ÷ 10 °С не оказывает влияния на агрегативность и механическую прочность агрегатов порошков оксигидратов эвтектической структуры не является критическим параметром процесса осаждения.

Установлено, что избыток осадителя уменьшает средний размер агрегатов, увеличивая дисперсность порошков после диспергации. В качестве оптимального избытка осадителя, достаточного для полного осаждения раствора солей и позволяющего получить кристаллиты с минимальным размером, что является одним из основных требований к качеству порошка оксигидратов эвтектического состава, следует принять 8-кратный.

*Определение влияния времени выдержки осадка в маточном растворе на морфологию и гранулометрию порошков оксигидратов эвтектической структуры и размер первичных кристаллитов в матрице композита*

Анализ влияния времени выдержки осадка в маточном растворе («старения» осадка) показал уменьшение размеров агломератов в 1,5 раза с увеличением времени выдержки до 10 часов. Дальнейшая выдержка осадка в маточном растворе не привела к значительному изменению размеров агломератов. При воздействии УЗ во всех случаях агломераты разрушаются до агрегатов со средним значением размеров агрегатов ~25 мкм (рисунок 2.19).

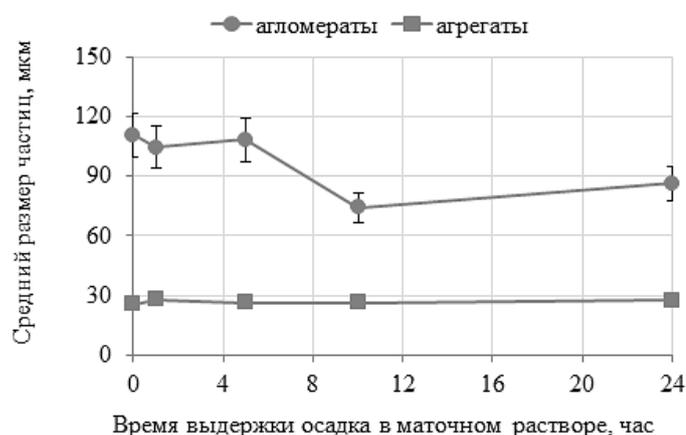


Рисунок 2.19 – Влияние времени выдержки осадка в маточном растворе на размер агрегатов и агломератов порошков оксигидратов

Для оценки размеров первичных кристаллитов была проведен синтез диспергированных порошков оксигидратов в матрице композита при температуре 1400 °С и на основании спектров рентгеновской дифракции был проведен расчет ОКР образцов (рисунок 2.20).

Старение маточного раствора представляет собой ряд необратимых физико-химических процессов, приводящих к уменьшению поверхностной энергии частиц порошка и структурным изменениям, в ходе которых происходит перекристаллизация первичных кристаллитов и переход метастабильных состояний в стабильные. Данные процессы интенсивно протекают в течение первого часа выдержки осадка в маточном растворе и приводят к увеличению первичных кристаллитов как минимум в 3 раза. Дальнейшая выдержка осадка не приводит к значительному изменению размеров первичных кристаллитов.

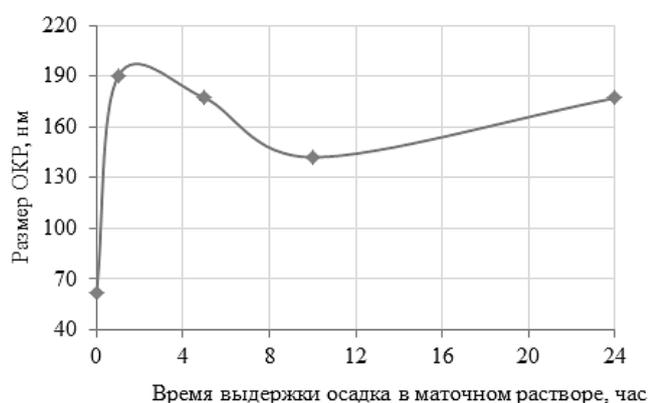


Рисунок 2.20 – Влияние времени выдержки осадка в маточном растворе на размер ОКР порошка

Во избежание влияния эффектов, вызванных процессом «старения» осадка и для получения первичных кристаллитов с минимальным размером, необходимо проводить фильтрацию осадка непосредственно после процесса осаждения порошка оксигидратов.

Определено, что увеличение времени выдержки осадка в маточном растворе до 10 часов приводит к уменьшению размеров агломератов в 1,5 раза. Выдержка осадка в маточном растворе в течение 1 часа приводит к росту кристаллитов не менее чем в 3 раза. Для получения кристаллитов с минимальным размером (одно из основных требований к качеству керамических порошков) время выдержки осадка порошка оксигидратов в маточном растворе после распыления не должно превышать 5 минут.

Определено, что время выдержки осадка порошков оксигидратов в маточном растворе должно быть минимальным для получения первичных кристаллитов с

минимальным размером, поскольку при выдержке в течение 1 часа размер первичных кристаллитов возрастает более чем в 3 раза.

Определены и оптимизированы технологические параметры, позволяющие получить порошки оксигидратов необходимого качества, т.е. обеспечивающие сохранение стехиометрии эвтектики, минимальную агрегативность порошка, минимальную механическую прочность агрегатов, монодисперсность порошка оксигидратов и минимальный размер первичных кристаллитов в матрице композита при синтезе:

а) при распылении раствора кристаллогидратных солей необходимо доводить раствор до точки насыщения;

б) необходимо использовать 8-кратный избыток осадителя по отношению к расчетной массе солей;

в) температура осадителя во время осаждения должна составлять  $\pm 10$  °С;

г) непосредственно после распыления необходимо начинать стадию отмывки осадка (время выдержки осадка в маточном растворе должно быть не более 5 минут);

д) отмывку осадка порошка оксигидратов проводить до pH  $\sim 7,5$ .

*Отработка технологии термического синтеза порошка эвтектического состава  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  в матрице композита на основе оксида алюминия*

Процесс термического синтеза порошков эвтектических составов из оксигидратов, полученных обратным гетерофазным соосаждением методом распыления солей исходных прекурсоров с заданной стехиометрией, заключается в нагреве порошка оксигидратов для полной кристаллизации эвтектической фазы в матрице композита.

На данной стадии формируется кристаллическая структура керамического порошка, который в результате должен обладать следующими свойствами:

- монофазность состава, совместно с химической однородностью;
- размер единичных кристаллитов (величина ОКР) от 50 до 100 нм;

- параметр элементарной ячейки близкий к теоретическому для заданного состава эвтектики;

- отсутствие жестко спеченных агрегатов, с размером после смешения не более 0,5 мкм.

Цель этапа термического синтеза – определение термодинамических режимов, обеспечивающих керамическим порошкам требуемые свойства.

Определение температуры синтеза для построения экспериментов, требующих оценки влияния параметров синтеза порошков оксигидратов эвтектического состава на свойства керамического порошка эвтектических составов в матрице композита.

Экспериментальные работы проводили в высокотемпературной печи «Nabertherm» с нагревательными элементами из дисилицида молибдена. Образцы прокачивались в алуновом тиглях (> 90 %  $Al_2O_3$ ).

Исследования фазового состава, размера ОКР и параметра решетки проводили с помощью анализа рентгенограмм, снятых на дифрактометре PANalytical Empyrian. Термический анализ проводили с помощью синхронного термического анализатора Netzsch STA 449 F1 Jupiter с блоком масс-спектрометра Netzsch QMS 403 Aeolos.

Выбор оптимальной температуры синтеза-кристаллизации проводили в соответствии со следующими параметрами:

- полностью сформированная структура YAG;
- размер единичных кристаллитов (величина ОКР) от 50 до 100 нм;
- параметр элементарной ячейки для порошка эвтектического состава  $Al_2O_3$ - $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ ,  $a = 5,412 \text{ \AA}$ .

Для определения температуры кристаллизации оксигидратов в кристаллическую структуру кубического твердого раствора циркония флюоритовой структуры был проведен дифференциально-термический анализ (ДТА).

В ходе проведения анализа было установлено, что при температуре 944 °С на кривой ДТА присутствует острый пик экзотермического эффекта, советующий кристаллизации кубического твердого раствора циркония (рисунок 2.21).

Наличие двух эндотермических пиков кривой ДТА свидетельствует о дегазации адсорбционной воды в интервале температур от 50 до 94,9 °С и структурной воды в интервале температур от 250 до 277,7 °С. Данные рентгенофазового анализа подтверждают результаты ДТА. До  $T_{II} = 800$  °С исследуемый порошок рентгеноаморфный, что также указывает на высокую степень его дисперсности, а при  $T_{II}$  свыше 900 °С наблюдается появление кристаллической фазы кордиеритового твердого раствора.

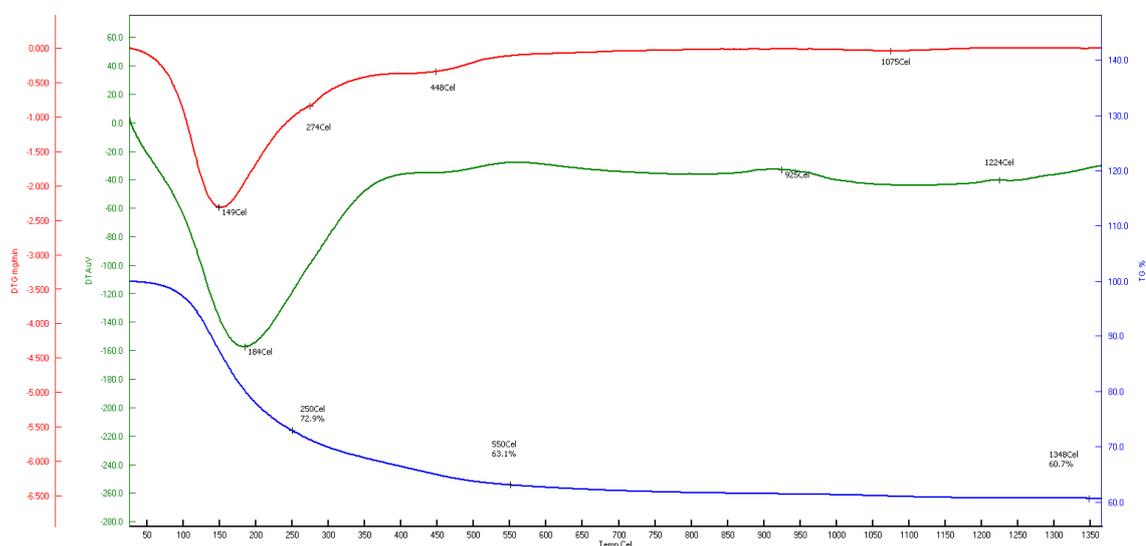


Рисунок 2.21 – Дериватограмма порошка оксигидратов

Температура кристаллизации кубического твердого раствора цирконий иттриевого флюорита составляет 544 °С, острота экзотермического пика свидетельствует о полной стехиометрии данного состава, что также свидетельствует о наличии одного эндотермического пика в интервале температур 100 °С - 250 °С.

Анализ фазового состава керамических порошков эвтектического состава  $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$ , прокаленного при температуре 1000, 1100 и 1200 °С, показал наличие фаз другой стехиометрии, в отличие от порошков, прокаленных при 900 °С или 950 °С соответственно (Таблица 2.6).

Таблица 2.6 – Фазовый состав керамических порошков в матрице композита при различной температуре синтеза

Температура синтеза, °С	Содержание фазы, масс. % для эвтектики: $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$	
	$\text{Y}_2\text{O}_3$	Кубический тв.р-р флюорита
900	0	100
950	0	100
1000	0	100
1100	2	98
1200	4	96

Согласно заданным параметрам размер единичных кристаллитов должен составлять от 50 до 100 нм. Установлено, что зависимость среднего размера ОКР от температуры прокаливания имеет экспоненциальный характер, т.е. размер ОКР нелинейно возрастает с увеличением температуры прокаливания для порошка эвтектики  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  (рисунок 2.22).

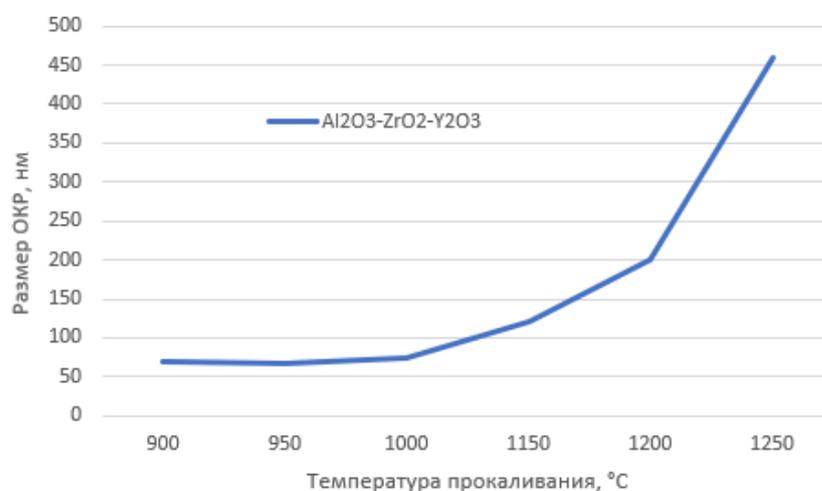


Рисунок 2.22 – Зависимость размера ОКР керамического порошка от температуры синтеза

Данную зависимость можно условно разделить на два участка: в диапазоне от 900 до 1000 °С наблюдается незначительный рост единичных кристаллитов, в диапазоне от 1150 до 1250 °С наблюдается резкое увеличение размера кристаллитов в 5 раз.

Определено, что переход от рентгеноаморфной структуры оксигидратов к кристаллической структуре твердого раствора происходит при температуре ~ 544 °С.

В случае нарушения стехиометрии на стадии синтеза порошков оксигидратов с увеличением температуры прокаливания возрастает количество примесных фаз.

Установлено, что средний размер ОКР нелинейно возрастает с увеличением температуры синтеза в диапазоне температур 900 – 1250 °С, причем наибольший рост кристаллитов наблюдается в диапазоне температур от 1200 до 1250 °С.

Синтезируем, используя термообработку, чтоб получить оксиды с режимом: температура синтеза 1000 °С, время выдержки 2 часа. Затем порошок измельчаем 40 минут в планетарной мельнице при соотношении мелющие тела: материал 5:1. Суспензию помещали в сушильный шкаф и высушенный порошок протирали через капроновое сито 100 мкм. Полученный порошок подвергали испытаниям для определения некоторых фазово-структурных свойств.

Результаты исследования морфологии порошка эвтектической смеси  $0,5\text{Al}_2\text{O}_3-0,42\text{ZrO}_2-0,08\text{Y}_2\text{O}_3$  представлены на рисунке 2.23, частицы с равноосной формой близкой к изометричной.

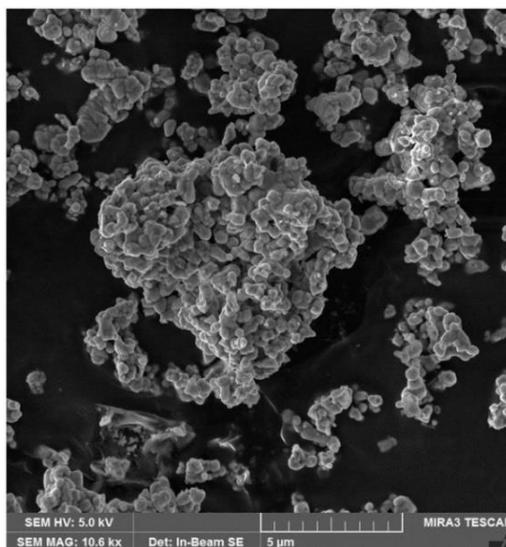


Рисунок 2.23 – СЭМ изображение исходного порошка эвтектического состава в системе  $0,5\text{Al}_2\text{O}_3-0,42\text{ZrO}_2-0,08\text{Y}_2\text{O}_3$

Полученный порошок эвтектической композиции (рисунок 2.24) в системе  $0,5\text{Al}_2\text{O}_3-0,42\text{ZrO}_2-0,08\text{Y}_2\text{O}_3$  имеет распределение частиц по размерам  $D_{10} = 0,5\text{мкм}$ ,  $D_{50} = 0,83\text{ мкм}$ ,  $D_{90} = 1,87\text{мкм}$ .

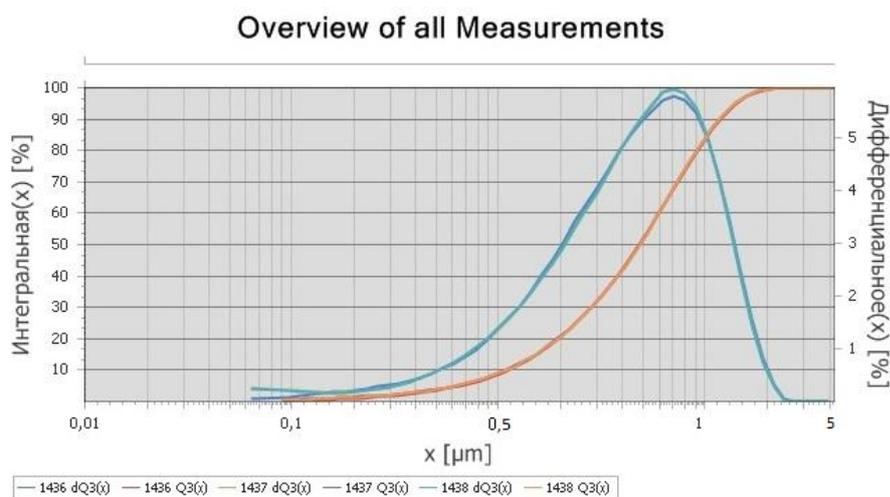


Рисунок 2.24 – Гранулометрический состав порошка эвтектической композиции в системе  $0,5\text{Al}_2\text{O}_3-0,42\text{ZrO}_2-0,08\text{Y}_2\text{O}_3$

Порошок эвтектической композиции (рисунок 2.25) представлен кристаллическими фазами  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и двумя типами твердых растворов оксида иттрия в диоксиде циркония  $t$  и  $t'$  кристаллизующиеся в тетрагональной модификации.

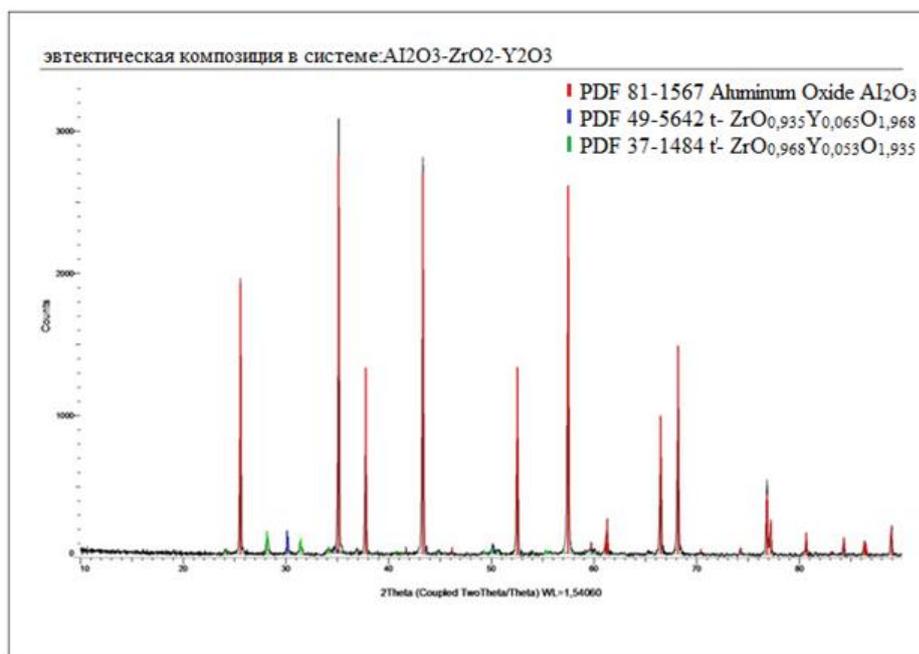


Рисунок 2.25 – Дифрактограмма порошка эвтектической композиции в системе  $0,5\text{Al}_2\text{O}_3-0,42\text{ZrO}_2-0,08\text{Y}_2\text{O}_3$

Результаты структурно-фазовых характеристик полученного порошка эвтектической системы  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  представлены в таблице 2.7.

Таблица 2.7 – Результаты структурно-фазовых характеристик порошка эвтектики  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$

Компонент	Результаты исследований		
	Гранулометрический состав	Морфология	Рентгенофазовый анализ
$\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$	D10=0,52 мкм, D50=0,83 мкм, D90=1,87 мкм.	равноосная близкая к изометричной	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ t- $\text{ZrO}_2$ , t' - $\text{ZrO}_2$

*Регламент получения эвтектической системы для композитов*

Процесс ОГС заключается в диспергировании насыщенного раствора в раствор осадителя, образовавшийся осадок служит прекурсором для синтеза порошков керамической матрицы композита.

При получении исходных порошков формируется морфология, количественный и качественный фазовый состав наноструктурированных порошков, которые в дальнейшем будут использоваться для получения керамических композитов с улучшенными эксплуатационными свойствами.

Порошки, синтезированные на данной стадии, должны обладать следующими характеристиками:

- размер частиц порошков должен составлять менее 50 нм;
- форма частиц близка к сферической;
- гранулометрическое распределение частиц по размерам близко к монодисперсному;
- высокая степень однородности химического состава.

Основные стадии процесса получения эвтектической системы:

1. Обратное гетерофазное соосаждение порошков методом распыления насыщенных растворов солей.
  - подготовка исходного сырья (соли);

- определение потерь при прокаливании исходных солей (прокаливание исходных солей в алундовых тиглях проводится в печи, рассчитать потери при прокаливании для каждой соли);
- приготовление насыщенного раствора солей (рассчитать необходимое количество исходных солей с учетом их потерь при прокаливании, и с учетом концентрации каждого компонента; в термостойком стакане провести нагрев до полного растворения исходных солей в деионизованной воде);
- осаждение насыщенного раствора солей в раствор осадителя (насыщенный раствор солей перенести через воронку в лабораторный реактор и распылить насыщенный раствор солей в осадитель);
- вакуумная фильтрация осажденного порошка (используя воронку Бюхнера, колбу Бунзена и вакуумный насос начать промывку осадка деионизованной водой и просушить полученный порошок);
- сушка осажденного порошка (полученный порошок перенести на кальку и сушить в вытяжном шкафу, затем в вакуумном сушильном шкафу).

## 2. Дезагрегация порошков после соосаждения:

- подготовка рабочего места, размольных стаканов и размольных шаров (использовать размольные стаканы и шары из диоксида циркония);
- загрузка размольных стаканов (в размольный стакан последовательно загрузить размольные шары (с учетом соотношения 1:4,5 к массе порошка), порошок оксигидрата, размольную среду (этиловый спирт));
- дезагрегация порошков оксигидратов (происходит в планетарной мельнице САНД, скорость вращения барабанов 300 об/мин и время помола 60 минут);
- выгрузка суспензии порошка после дезагрегации (слить суспензию из размольных стаканов через капроновое сито (размер ячеек 600 мкм) в

выпарную фарфоровую чашку; очистить размольные стаканы и шары от остатков суспензии).

3. Сушка суспензии дезагрегированного порошка (полученную после дезагрегации суспензию поместить в сушильный шкаф не менее чем на 12 часов; протереть порошок через сито с размером ячеек 100 мкм).
4. Синтез порошка (заполнить тигли порошком оксигидратов из расчета заполнения  $2/3$  объема; порошок в тигле вручную уплотнить утряской и накрыть тигли крышками и разместить их в центре подставки высокотемпературной печи; установить требуемый температурно-временной режим процесса).
5. Дезагрегация керамического порошка
  - подготовка рабочего места, размольных стаканов и размольных шаров (использовать размольные стаканы и шары из диоксида циркония);
  - загрузка размольных стаканов (в размольный стакан последовательно загрузить размольные шары (с учетом соотношения 1:4,5 к массе порошка), порошок оксигидрата, размольную среду (этиловый спирт));
  - дезагрегация керамического порошка (происходит в планетарной мельнице САНД, скорость вращения барабанов 300 об/мин и время помола 60 минут);
  - выгрузка суспензии порошка после дезагрегации (слить суспензию из размольных стаканов через капроновое сито (размер ячеек 600 мкм) в выпарную фарфоровую чашку; очистить размольные стаканы и шары от остатков суспензии).
6. Сушка суспензии дезагрегированного порошка (полученную суспензию поместить в сушильный шкаф не менее чем на 12 часов; протереть порошок через сито с размером ячеек 100 мкм).

#### **2.1.4 Получение алюмомагнезиальной шпинели**

В качестве активирующей добавки была выбрана алюмомагнезиальная шпинель ( $MgAl_2O_4$ ). Порошок алюмомагнезиальной шпинели был получен в

лаборатории кафедры химической технологии керамики и огнеупоров РХТУ им. Д.И. Менделеева, методом термолиза стехиометрической смеси гидроксида алюминия и оксида магния (в виде гидроксикарбоната магния) при температуре 1250 °С в течение 2 часов.

Одной из стадий является обжиг поэтому в начале определяем потери при прокаливании для исходных компонентов. Количество каждого из компонентов добавки рассчитывали в соответствии со стехиометрическим составом.

По диаграмме состояний (рисунок 1.5) определили содержание MgO (28% масс.) и Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (72% масс.) в шпинели [218].

Используя планетарную мельницу САНД смешиваем в четырех барабанах порошки Al(OH)<sub>3</sub> и Mg(CO<sub>3</sub>) в качестве мелющих тел используем циркониевые шары (в соотношении мелющие тела:порошок 3:1) добавляем этиловый спирт (на 80 % объема барабана) в течение 30 мин. Полученную суспензию отделили от мелющих тел, поместили в термостойкую посуду и поставили в сушильный шкаф при температуре 80 °С. Затем дважды протерли через сито с размером ячеек 100 мкм для получения порошка одного размера. Синтезировали шпинель, при температуре 1250 °С время выдержки 3 ч. Полученную шпинель, дважды протерли через сито с размером 100 мкм. Затем порошок измельчаем в течение 60 минут в планетарной мельнице с шарами при соотношении мелющие тела: материал (5:1). Суспензию отделили от мелющих тел, поместили в сушильный шкаф, затем порошок дважды протираем через капроновое сито 100 мкм.

Полученный порошок шпинели подвергали структурно-фазовым характеристикам (таблица 2.8).

Таблица 2.8 – Результаты структурно-фазовых характеристик порошка MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>

Компонент	Результаты исследований		
	Гранулометрический состав	Морфология	Рентгенофазовый анализ
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	D10=0,5 мкм, D50=0,7 мкм, D90=1,3 мкм	равноосная близкая к изометричной	Монофазный

Частицы шпинели (рисунок 2.26) имеют правильную равноосную морфологию, границы частиц ровные кристаллографически оформлены.

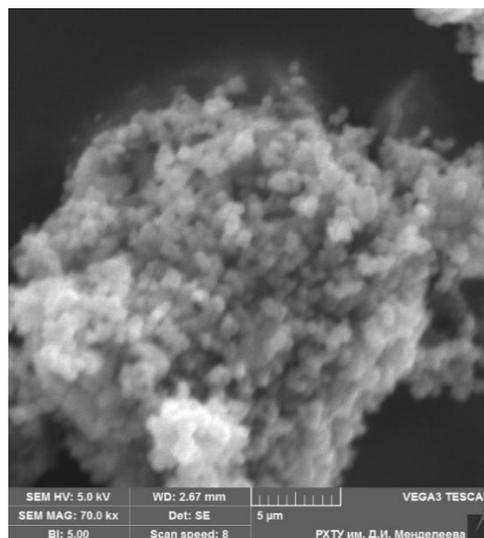


Рисунок 2.26 – СЭМ изображения порошка алюмомагнезиальной шпинели

Гранулометрический состав порошка алюмомагнезиальной шпинели (рисунок 2.27) по результатам лазерной дифракции имеет малый разброс частиц по размерам:  $D_{10} = 0,5$  мкм,  $D_{50} = 0,7$  мкм,  $D_{90} = 1,3$  мкм.

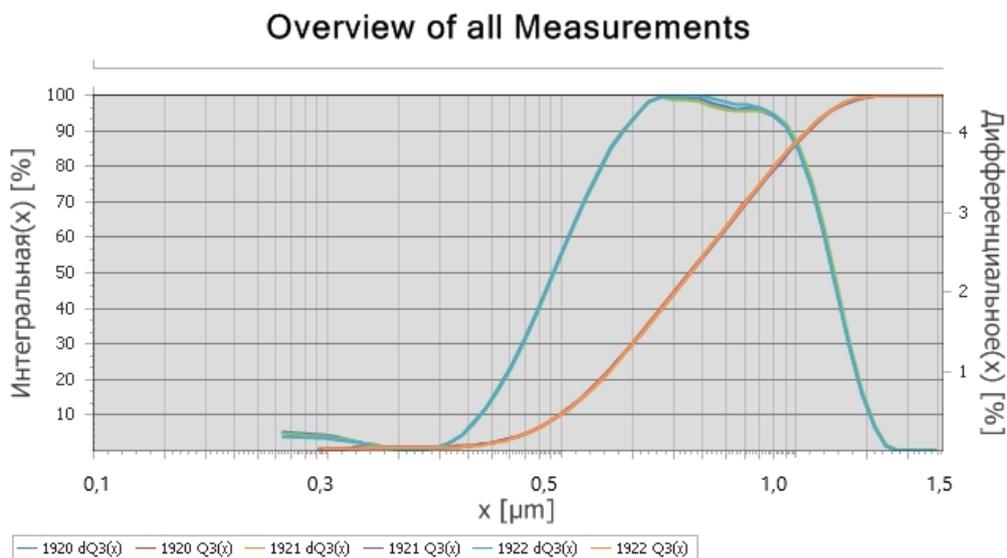


Рисунок 2.27 – Гранулометрический состав порошка алюмомагнезиальной шпинели

Полученный порошок шпинели (рисунок 2.28) монофазный и представлен кубической структурой шпинели. Посторонних фаз не обнаружено, что свидетельствует о стехиометрии данного соединения.

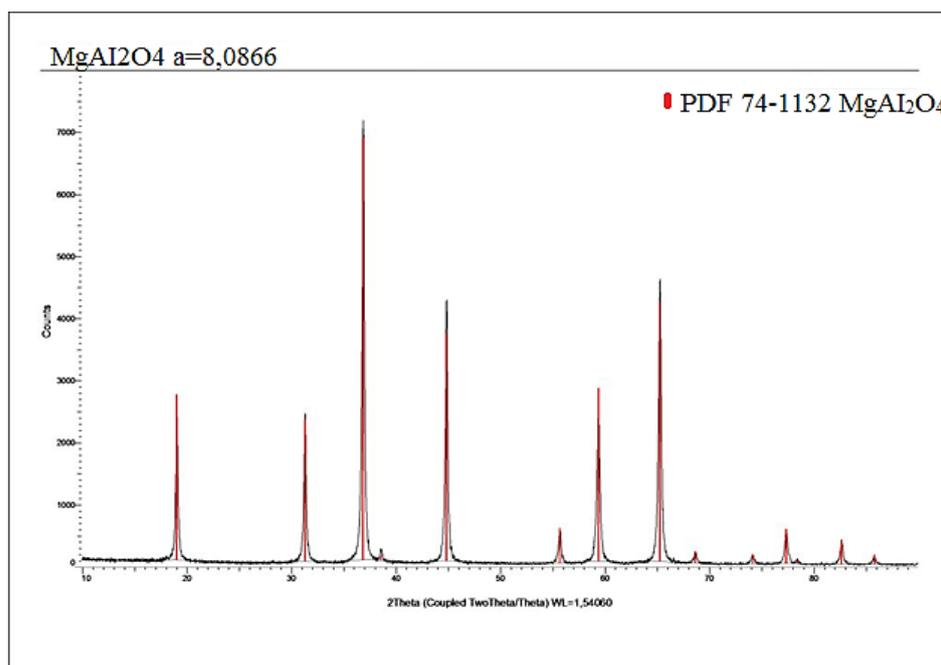


Рисунок 2.28 – Дифрактограмма порошка алюмомагнезиальной шпинели

### *Выводы*

Установлено, что температура осадителя в диапазоне  $-10 \div 10$  °С не оказывает влияния на агрегативность и механическую прочность агрегатов порошков оксигидратов эвтектической структуры не является критическим параметром процесса осаждения.

Установлено, что избыток осадителя уменьшает средний размер агрегатов, увеличивая дисперсность порошков после диспергации. В качестве оптимального избытка осадителя, достаточного для полного осаждения раствора солей и позволяющего получить кристаллиты с минимальным размером, что является одним из основных требований к качеству порошка оксигидратов эвтектического состава, следует принять 8-кратный.

Установлено, что средний размер ОКР нелинейно возрастает с увеличением температуры синтеза в диапазоне температур 900-1250 °С, причем наибольший рост кристаллитов наблюдается в диапазоне температур от 1200 до 1250 °С.

Представлена технология получения порошка эвтектической композиции в системе заданного состава  $0,5\text{Al}_2\text{O}_3-0,42\text{ZrO}_2-0,08\text{Y}_2\text{O}_3$  методом гетерофазного соосаждения.

Исследованы структурно-фазовые параметры исходных порошковых материалы позволяют заключить, что 50 % частиц порошка оксида алюминия имеют размер 2,45 мкм, порошка карбида кремния – 3,42 мкм, порошка бора – 2,44 мкм, а выбранные УНТ обрабатывают ультразвуком в водном растворе ПВС содержанием 1% с помощью диспергатора при мощности 75 %, длительность импульсов составляла 0,5 с перерывом в 0,5 с.

Проведены исследования по измельчению порошка карбида кремния, рекомендуемый режим: ПАВ – поливинилпирролидон (0,04 г. 10% водный раствор), мелющие тела из карбида вольфрама ( $d=10$  мм), количество оборотов – 400 об/мин, получаемый средний размер частиц порошка карбида кремния при этом режиме  $< 0,5$  мкм.

Проведены исследования по получению исходных порошков для композитов эвтектического состава на основе оксида алюминия с диоксидом циркония частично стабилизированный оксидом иттрия методом обратного гетерофазного соосаждения.

Проведены исследования по получению порошка алюмомагнезиальной шпинели методом термолиза, который может быть использован в качестве добавки.

## **2.2 Получение композитов на основе кислородной матрицы**

В данном разделе представлены все стадии технологического процесса получения керамических композитов на основе кислородной матрицы эвтектической системы оксид алюминия и диоксид циркония, стабилизированный оксидом иттрия, армированный УНТ.

*Керамический композиционный материал на основе эвтектики оксида алюминия с добавкой диоксида циркония стабилизированного оксидом иттрия, армированный УНТ*

Для получения образцов керамоматричных композитов на основе эвтектики оксида алюминия и диоксида циркония стабилизированного оксидом иттрия, армированный УНТ использовались следующие компоненты:

- основные
  - порошок эвтектической системы  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O})$ , информация о получении представлена в разделе 2.1.3;
  - углеродные нанотрубки (раздел 2.1.1);
- вспомогательные
  - водный раствор ПВС (1%);
  - этиловый спирт.

Порошок эвтектической системы  $0,5\text{Al}_2\text{O}_3-0,42\text{ZrO}_2-0,08\text{Y}_2\text{O}_3$ , получали методом обратного гетерофазного синтеза.

На рисунке 2.29 представлена схема процесса получения образцов композита на основе эвтектики оксида алюминия и диоксида циркония стабилизированного оксидом иттрия, армированных УНТ.

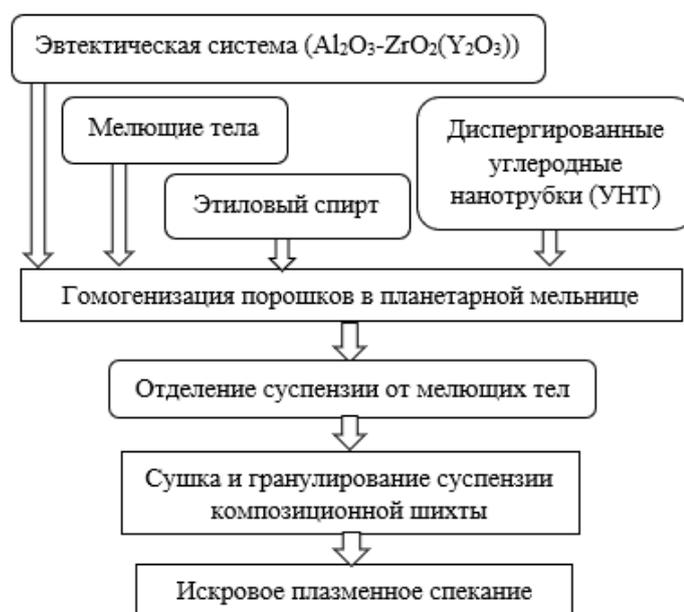


Рисунок 2.29 – Схема процесса получения образцов композита ( $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O})$ )- УНТ

Гомогенизация продиспергированных УНТ и порошка эвтектической смеси выполняется с помощью планетарной мельницы с добавлением мелющих шаров и этилового спирта в качестве ПАВ в течении 60 мин, со скоростью 400 об/мин. Затем порошок отделяют от мелющих тел и высушивают в сушильном шкафу. После чего происходит гранулирование высушенного порошка и последующий обжиг.

*Исследование процесса искрового плазменного спекания композита на основе эвтектики оксида алюминия с добавкой диоксида циркония стабилизированного оксидом иттрия, армированный УНТ и его свойств*

Целью данного исследования является изучение кинетических параметров процесса консолидации керамоматричных композитов на основе оксидных керамических матриц составов эвтектическая композиция в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ , армированных УНТ, методом искрового плазменного спекания.

Кинетическими параметрами процесса консолидации методом искрового плазменного спекания порошковых композиционных смесей на основе оксидных керамических матриц были выбраны: температура спекания, скорость нагрева и изотермические выдержки при данных температурах. Объектом исследования являлись порошковые композиционные смеси состава эвтектическая композиция в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-УНТ}$ .

Порошок композиционной шихты состава  $(0,5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,42\text{ZrO}_2\text{-}0,08\text{Y}_2\text{O}_3)\text{-УНТ}$  спекали методом искровое плазменное спекание в графитовых пресс-формах диаметром 20 мм. Исследование кинетики уплотнения исследуемых композитных порошковых смесей проводили на установке искрового плазменного спекания SPS (FCT-HP D 25) для высокотемпературной обработки материалов. Спекание образцов керамоматричных композитов составов  $(0,5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,42\text{ZrO}_2\text{-}0,08\text{Y}_2\text{O}_3)\text{-УНТ}$  проводилось при максимальной температуре 1600 °С, 1650 °С, время изометрической выдержки от 3 до 10 минут. Плотность и пористость спечённых образцов композитов определяли методом гидростатического взвешивания [219] на весах VIBRA AJ-820CE, оснащенных для этих целей специальной приставкой для измерения плотности AJDK. В таблице 2.9 приведены режимы спекания и свойства экспериментальных образцов керамоматричных композитов на основе оксидной матрицы состава  $0,5\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}0,42\text{ZrO}_2\text{-}0,08\text{Y}_2\text{O}_3\text{+}1,0\text{об.}\%$  УНТ. Полученные образцы композитов подвергали испытаниям на определение: трещиностойкости в соответствии с ГОСТ 25.506-85 [220], микротвердости – ГОСТ 9450-76 [221], прочности на изгиб ГОСТ 8462-85 [222].

Таблица 2.9 - Режимы высокотемпературной стадии спекания композитов  $0,5\text{Al}_2\text{O}_3-0,42\text{ZrO}_2-0,08\text{Y}_2\text{O}_3 + 1,0\text{об.}\%$  УНТ

№	Режим				Свойства			
	Темп нагрева, °С/мин.	Температура спекания, °С	Время нагрева, мин	Время выдержки, мин	Пористость, %	Прочность на изгиб, МПа	Микротвердость, ГПа	Коэф. трещин., МПа·м <sup>1/2</sup>
1	525	1600	3	5	1,7	612 ± 5	16,2	5,3
2	525	1600	3	10	0,6	685 ± 7	17,1	5,7
3	525	1600	3	7	0,2	912 ± 3	17,2	5,8
4	542	1650	3	3	1,5	670 ± 7	16,8	5,6
5	542	1650	3	5	1,2	690 ± 7	17,1	6,2
6	542	1650	3	7	0,1	998 ± 3	17,7	7,3
7	542	1650	3	9	0,3	872 ± 3	16,8	6,3

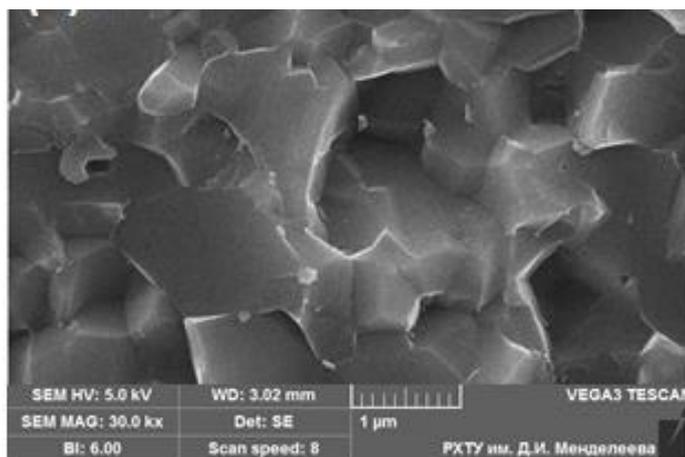


Рисунок 2.30 - СЭМ изображение микроструктуры образцов композита, полученных искровым плазменным спеканием  $0,5\text{Al}_2\text{O}_3-0,4\text{ZrO}_2-0,08\text{Y}_2\text{O}_3 + 1,0\text{об.}\%$  УНТ

Исследования микроструктуры и свойств полученных образцов композитов показало (рисунок 2.30, таблица 2.9), что характерный размер зерна в спечённых композитах состава  $0,5\text{Al}_2\text{O}_3-0,4\text{ZrO}_2-0,08\text{Y}_2\text{O}_3 + 1,0\text{об.}\%$  УНТ составляет 2-3 мкм. При этом, из анализа изображений, полученных на растровом электронном

микроскопе, в зёрнах крупного размера отчётливо проявляется мелкозернёная внутренняя структура окруженная волокнами из нанотрубок.

В результате проведенных исследований кинетики уплотнения керамоматричных материалов на основе оксидных керамических матриц методом искрового плазменного спекания установлено, что температура полной консолидации с остаточной пористостью  $< 0,5\%$  для керамоматричных композитов на основе эвтектики в системе  $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$ , армированной УНТ составляет  $1650\text{ }^\circ\text{C}$  с изотермической выдержкой 7 минут. Прочность на изгиб  $998\text{ МПа}$ , коэффициент трещиностойкости  $7,3\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ , микротвердость  $17,7\text{ кгс}/\text{мм}^2$ , плотность  $4\text{ г}/\text{см}^3$ .

### *Выводы*

На основании проведенных экспериментальных исследований по получению керамоматричных композиционных материалов на основе кислородной матрицы эвтектической системы оксида алюминия и частично стабилизированного диоксида циркония, армированной углеродными нанотрубками, рекомендованы следующие режимы спекания: температура спекания  $1650\text{ }^\circ\text{C}$ , время выдержки 7 минут, пористость  $\leq 0,5\%$ , трещиностойкость  $7,3\text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ , микротвердость  $17,7\text{ ГПа}$ , прочность при изгибе  $800-900\text{ Мпа}$ , плотность  $4\text{ г}/\text{см}^3$ .

## **2.3 Получение композитов на основе бескислородной матрицы**

В данном разделе представлены все стадии технологического процесса получения керамических композитов на основе кислородной матрицы следующих составов:

- керамический композиционный материал на основе карбида кремния с добавкой алюмомагнезиальной шпинели, армированный углеродными нанотрубками;
- керамический композиционный материал на основе карбида кремния с добавкой бора.

В композиты на основе карбида кремния вводят алюмомагнезиальную шпинель что приводит к снижению температуры спекания карбида кремния и увеличению прочностных характеристик полученных материалов. Добавка бора в составе композитов на основе карбида кремния обусловлена уникальной механохимической активацией карбида кремния что приводит к более простому и легкому способу получения композита с улучшенными свойствами жаростойкости.

*Керамический композиционный материал на основе карбида кремния с добавкой алюмомагнезиальной шпинели, армированный углеродными нанотрубками*

Для получения образцов керамоматричных композитов на основе кремния с добавкой алюмомагнезиальной шпинели, армированный углеродными нанотрубками использовались следующие компоненты:

- основные
  - порошок карбида кремния (раздел 2.1.2);
  - порошок алюмомагнезиальной шпинели ( $MgAl_2O_4$ ), информация получении представлена в разделе 2.1.4;
  - углеродные нанотрубки (раздел 2.1.1);
- вспомогательные
  - водный раствор ПВС (1%);
  - этиловый спирт.

Схема получения образцов композиционного материала  $SiC-MgAl_2O_4$ -УНТ методом искрового плазменного спекания представлена на рисунке 2.31.



Рисунок 2.31 – Схема получения образцов композита SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-УНТ методом искрового плазменного спекания

*Механическое смешения-деагрегации добавок с бескислородной керамической матрицей карбида кремния, армированной УНТ*

Цель данного исследования состоит в определении кинетических параметров процесса высокоэнергетического механического смешения-деагрегации добавок с бескислородной керамической матрицей на основе карбида кремния.

Объектами исследования являлись композитные порошки на основе карбида кремния (SiC) и добавки алюмомагнезиальной шпинели в количестве 30 мас.% и армирующей добавки – УНТ (1, 2, 3 % сверх 100).

Эксперименты проводились на смеси, которая условно считается четырехкомпонентной. Смесь состоит из этанола, наполнителя и дисперсной фазы в качестве ключевого компонента. Для контроля качества процессов смешивания необходим отбор единовременных проб через определенные интервалы времени, 10 мин., т. е. проб, характеризующих состояние смеси во времени. Пробы отбирались по всему объёму смеси из камеры смешивания, в разных точках. Далее увлажненные пробы взвешивались, затем из них удалялась влага путем распылительной сушки, высушенные пробы опять взвешивались, и тем самым по разности масс увлажненной и высушенной пробы определялась масса этанола.

Затем высушенные пробы подвергались дисперсно-массовому анализу, методом лазерной дифракции. По полученным результатам измерения масс компонентов определяется их концентрация, показывающая отношение массы компонента в пробе к массе всей пробы, и, соответственно, коэффициент неоднородности ( $V_c$ ) по формуле 2.1.

$$V_c = \frac{100}{C_0} \cdot \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_i - C_0)^2}{n-1}}, \quad (2.1)$$

где  $C_0$  - концентрация по массе компонента при идеальном его распределении;  $C_i$  - отдельные значения концентрации по массе одного из компонентов в пробах;  $n$  - число взятых проб. На рисунке 2.32 показано изменение концентрации компонентов во времени для композиционных смесей: наполнитель карбид кремния, дисперсная добавка алюмомагнезиальная шпинель, армирующая добавка УНТ, ПАВ- этиловый спирт.

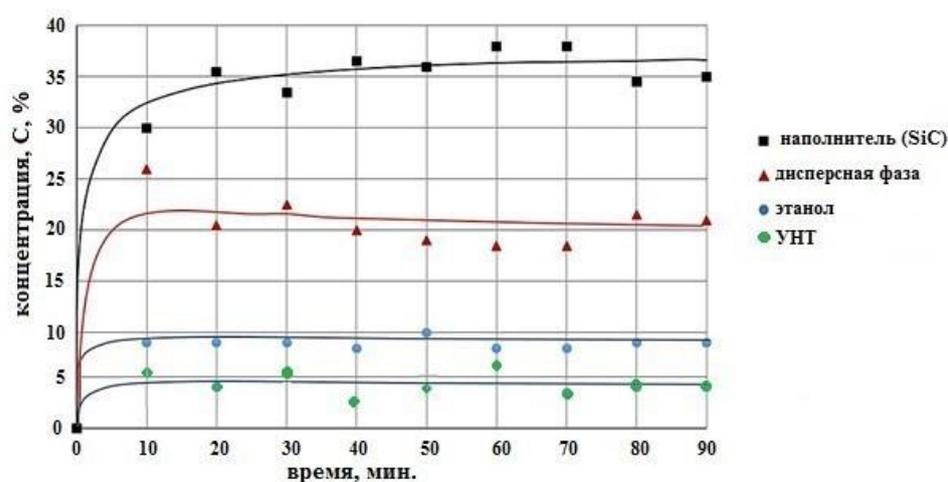


Рисунок 2.32 – Зависимости концентрации компонентов от времени смешивания

Как видно из полученных зависимостей, по истечении 50 – 60 минут для наполнителя карбида кремния, происходит выравнивание концентраций компонентов около некоего среднего значения, что соответствует окончанию процесса смешивания.

На рисунке 2.33 (а) приведена структура исходного материала, представляет собой полидисперсную смесь из микрочастиц (монокристаллов)  $\alpha$ -SiC размером  $d_{50} = 0,7$  мкм и агрегатов 1 – 2 мкм, состоящих из частиц  $d < 300$  нм. Зерна порошка  $\alpha$ -

SiC, после смешения-деагрегации, алюмомагнезиальной шпинелью и УНТ с содержанием дисперсной фазы ( $MgAl_2O_4$ ) – 30% и УНТ – 1, 2, 3 % (рисунок 2.33, б), что подтверждено результатами РФА на поверхности порошка карбида кремния фаза алюмомагнезиальной шпинели и углерода (рисунок 2.34).

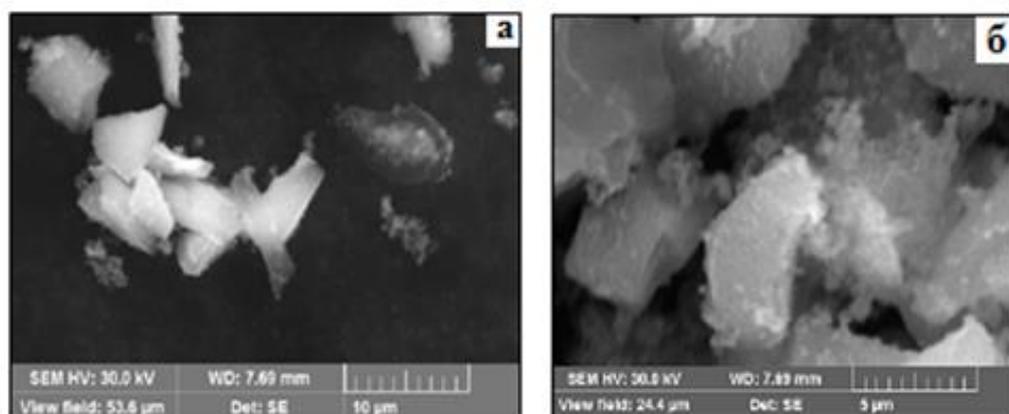


Рисунок 2.33 – Зерна исходного порошка  $\alpha$ -SiC (а) и упрочненного  $MgAl_2O_4$  и УНТ (б)

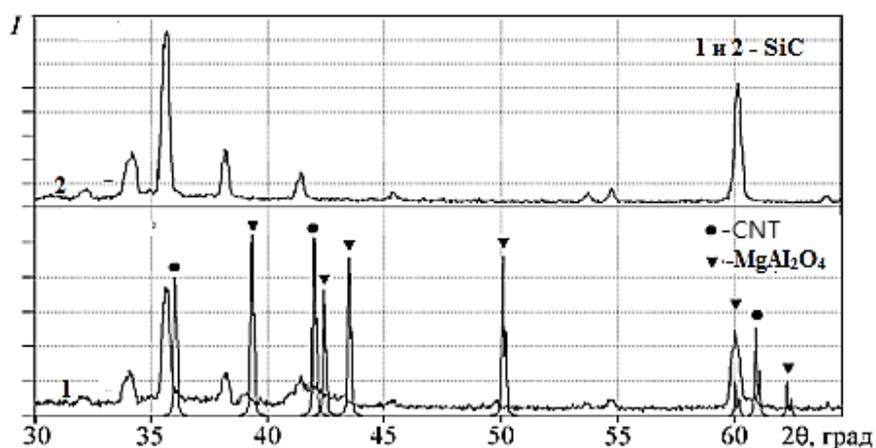


Рисунок 2.34 – Сравнение рентгеновских спектров порошков:  $\alpha$ -SiC,  $MgAl_2O_4$  и УНТ (1), исходного SiC (2) со стандартами (картотека ICDD PDF)  $MgAl_2O_4$  (карточка 2-1120), УНТ как углерод (карточка 1-1222)

На рисунке 2.35 показана зависимость коэффициента неоднородности для ключевого компонента от времени смешивания при разных скоростях вращения планетарной мельницы.

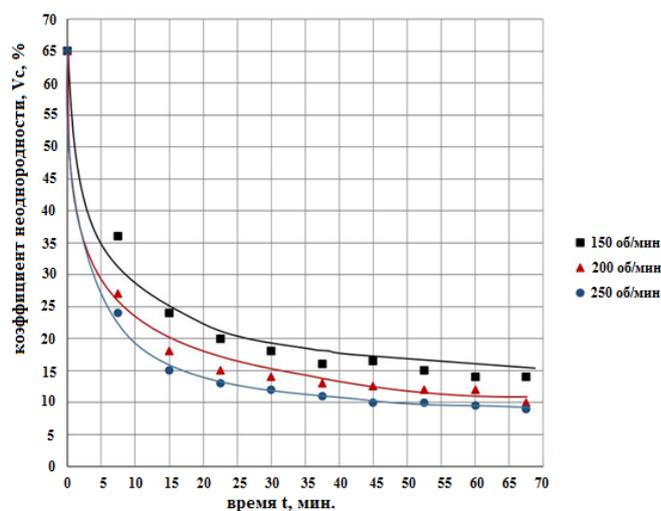


Рисунок 2.35 – Зависимость коэффициента неоднородности композитной шихты от времени смешивания при разных скоростях вращения мельницы планетарного типа

Повышение скорости вращения планетарной мельницы приводит к снижению коэффициента неоднородности, т.е. позволяет повысить качество приготавливаемой смеси, однако это наблюдается до определенного момента, дальнейшее повышение скорости вращения не приведет к каким-либо существенным изменениям коэффициента неоднородности. Минимальные коэффициенты неоднородности  $V_c < 10\%$ , достигаются только при скорости вращения планетарной мельницы 250 об/мин, в противном случае получаются смеси низкого качества ( $V_c > 15\%$ ).

В ходе исследования процесса смешивания-деагрегации композитных материалов на основе бескислородных матриц с жидкой средой в мельнице планетарного типа, было рассмотрено влияние времени смешивания, скорости вращения высокоэнергетических перемешивающих устройств, концентрации ключевого компонента на однородность получаемых смесей. Выяснилось, что повышение скорости вращения рабочих органов, как и концентрации ключевого компонента, в целом приводит к снижению коэффициента неоднородности смеси.

После ультразвуковой обработки, суспензию диспергированных УНТ смешали с измельченным порошком карбида кремния и шпинелью в планетарной мельнице с мелющими телами в течение 60 минут со скоростью 400 об/мин. для

равномерного распределения УНТ по всему объему керамической композиционной шихты. Полученную суспензию отделяют от мелющих тел и просушивают.

*Исследование процесса искрового плазменного спекания композита на основе бескислородной матрицы карбида кремния с добавкой алюмомагнезиальной шпинели, армированный углеродными нанотрубками и его свойств*

Целью данного исследования является определение кинетических параметров процесса консолидации керамоматричных композитов на основе бескислородных керамических матриц состава: карбид кремния с добавкой алюмомагнезиальной шпинели и армированный УНТ.

Кинетическими параметрами процесса консолидации методом искрового плазменного спекания порошковых композиционных смесей на основе бескислородной керамической матрицы были выбраны: температура спекания, и изотермические выдержки при данных температурах.

Полученный порошок представляет собой смесь агломератов различного размера. Однородность порошка достигается дополнительным гранулированием с помощью протирания через сито с размером ячеек 200 мкм. Далее просушенный гранулированный порошок с размером частиц 2-5 мкм спекали методом ИПС.

Кинетика уплотнения исследуемых композитных порошковых смесей проводили на установке искрового плазменного спекания FCT-HP D 25. Предварительно подготовленные композиции порошков помещали в графитовую пресс-форму диаметром 20 мм. Высокотемпературную выдержку проводили в течение от 3 до 10 мин, после чего плавно уменьшали температуру и давление во избежание растрескивания образцов. Нагревали до температуры 1700 °С, 1800 °С. Нагрев осуществляется следующим образом: на первой стадии в течении 3 минут, нагревали до температуры 1250 °С, далее на второй стадии нагревали до температуры 1700 °С, 1800 °С в течении 3 минут. Третья стадия характеризовалась выдержкой в течении 3-10 мин. Температура 1250 °С выбрана из того, что это температура является температурой синтеза шпинели.

Полноту спекания в данной исследовании характеризовали открытой пористостью. Открытую пористость образцов композитов определяли методом гидростатического взвешивания [219] на весах VIBRA AJ-820CE, оснащенных для этих целей специальной приставкой для измерения плотности АЖДК. После спекания полученные образцы композитов подвергали испытаниям на определение: трещиностойкости в соответствии с ГОСТ 25.506-85 [220], микротвердости – ГОСТ 9450-76 [221], прочности на изгиб ГОСТ 8462-85 [222]. Режимы спекания и свойства полученных образцов композитов SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-УНТ методом искрового плазменного спекания представлены в таблице 2.10.

Таблица 2.10 – Режимы спекания и свойства полученных образцов композитов композита SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-УНТ, полученных методом искрового плазменного спекания

№	Режим			Свойства			
	УНТ %	Температура спекания, °С	Время выдержки, мин	Пористость, %	Прочность на изгиб, МПа	Микротвердость, ГПа	Коэф. трещин., МПа·м <sup>1/2</sup>
1	1	1700	3	0,925	387	24,7	5,3
2	1	1700	5	0,663	423	25,1	5,6
3	1	1700	7	0,433	447	25,3	5,8
4	1	1700	10	0,700	365	23,1	5,2
5	2	1700	3	0,694	415	24,6	5,9
6	2	1700	5	0,501	432	24,7	6,0
7	2	1700	7	0,605	428	24,9	5,9
8	2	1700	10	0,690	358	23,1	5,6
9	3	1700	5	0,539	435	25,4	5,9
10	3	1700	10	0,690	428	24,7	5,6
11	1	1800	3	0,444	490	26,2	6,2
12	1	1800	5	0,387	395	26,5	6,3
13	1	1800	7	0,898	395	26,9	5,8
14	2	1800	3	0,399	505	26,7	6,5
15	2	1800	5	0,263	515	27,1	7,2
16	2	1800	7	0,615	495	26,1	5,6

Наблюдается зависимость открытой пористости от температуры спекания и времени изотермической выдержки. Минимальное значение открытой пористости достигается при температуре спекания 1800 °С. Увеличение изотермической выдержки до 7 мин приводит к резкому увеличению пористости, что может быть

связано с ростом кристаллов матрицы приводящее к коалесценции пор, что подтверждается структурой композитов, представленной на рисунке 2.36.

Было приготовлено 5 образцов композита  $\text{SiC}(70\%)\text{-MgAl}_2\text{O}_4(30\%)\text{-УНТ}(2\%)$  при режимах: температура спекания  $1800\text{ }^\circ\text{C}$ , время выдержки 5 минут. Определялись дополнительные характеристики: коэффициент теплопроводности, изменение массы образцов керамоматричных композитов после их термообработки в высокотемпературной печи в атмосфере окислительной газовой смеси.

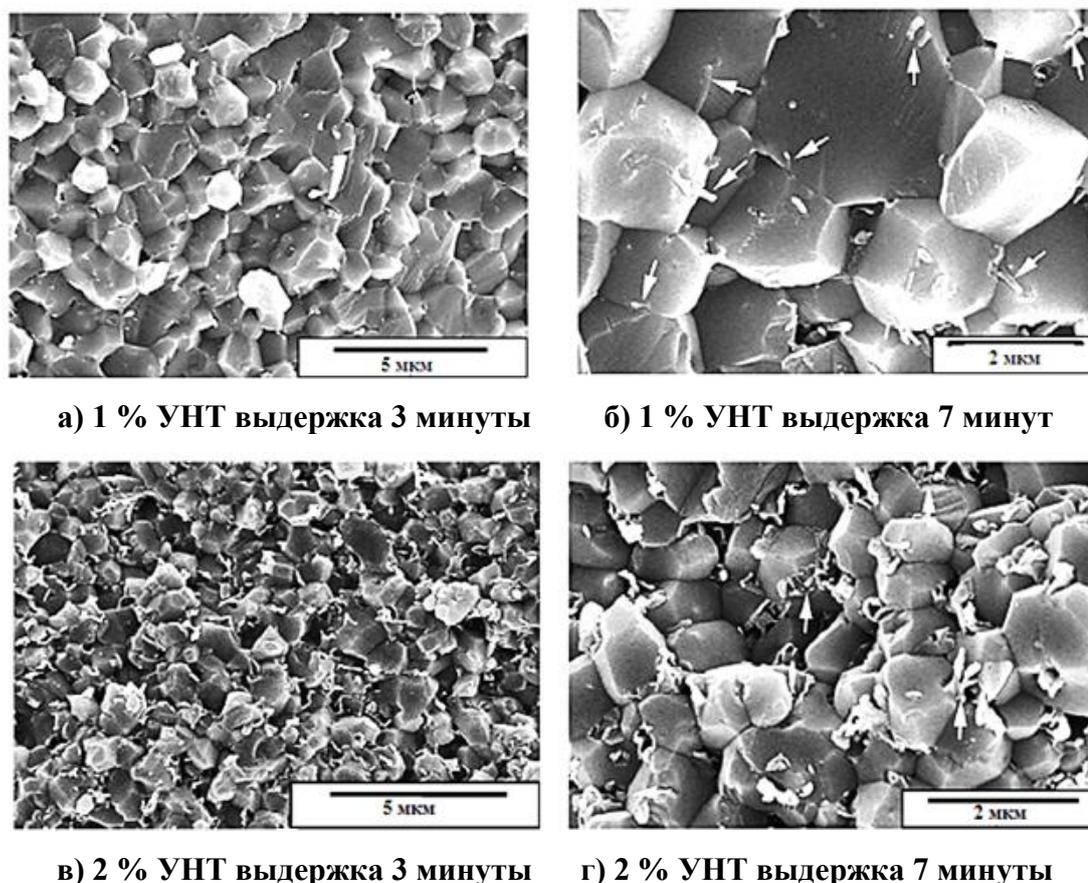


Рисунок 2.36 – Микроструктура композитов, содержащих 1 и 2 % УНТ спеченных при температуре  $1800^\circ\text{C}$ , времени изотермической выдержки 3 и 7 мин. Стрелки в изображениях (б) и (в) указывают на индивидуальные УНТ

Получено, что среднеарифметические показатели этих характеристик равны:

- коэффициент теплопроводности  $54\text{ Вт (мК)}$ ;
- изменение массы  $2,1\text{ \%}$ .

Таким образом, оптимальный режим спекания композита SiC(70%)-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(30%)-УНТ(2%) температура спекания 1800 °С, время выдержки 5 минут. Этот режим позволяет получить композит со свойствами: прочность на изгиб > 500 МПа, микротвердость ~ 27 ГПа, коэффициент трещиностойкости ~ 7 МПа·м<sup>1/2</sup>, коэффициент теплопроводности 54 Вт/(мК), изменение массы 2,1 %.

Последнее свойство позволяет рекомендовать полученный композит в качестве высокотемпературного конструкционного материала. Также высокие характеристики микротвердости 27 ГПа и трещиностойкости ~ 7 МПа·м<sup>1/2</sup> свидетельствуют и возможном использовании данного композита в качестве конструкционного материала. Значение характеристики коэффициент теплопроводности 54 Вт (мК) композита SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-УНТ свидетельствуют о том, что данный композит может быть использован в качестве теплоотводящих материалов в различных электрических приборах.

### *Керамический композиционный материал на основе карбида кремния с добавкой бора*

Для получения образцов керамоматричных композитов на основе бескислородной матрицы карбида кремния с добавкой бора использовались следующие компоненты:

- основные
  - измельченный порошок карбид кремния (раздел 2.1.2);
  - порошок бора (раздел 1.1.1);
- вспомогательные
  - этиловый спирт.

На рисунке 2.37 представлена схема процесса получения образцов композита SiC-B методом искрового плазменного спекания.

Измельченный порошок карбида кремния смешивали в планетарной мельнице с порошком бора (3, 6, 8, 9, 10, 12, 14, 15 масс. %) и мелющими телами из карбида вольфрама (d=10 мм) в соотношении порошок:мелющие тела (1:10) в течение 60 минут, скорость вращения диска 400 об/мин.



Рисунок 2.37 - Схема процесса получения образцов композита состава SiC – B

Полученную суспензию отделяли от мелющих тел и сушили в сушильном шкафу при температуре 80 °С, для полного удаления спирта. Полученный порошок протирали через сито и помещали в графитовую пресс-форму. После чего подвергали искровому плазменному спеканию.

*Исследование процесса искрового плазменного спекания композита на основе бескислородной матрицы карбида кремния с добавкой бора и его свойств*

Пресс-форму помещали в рабочую камеру установки для искрового плазменного спекания FCT-HP D 25. Происходила откачка рабочей камеры и подпрессовка с усилием 5 кН, затем плавно прикладывали усилия до 15 кН и начинали нагрев. Спекание образцов проводили в интервале температур консолидации от 450 °С до 1750 °С. Время нагрева составляло 3 минуты, время выдержки при максимальной температуре 5, 10, 15, 20 и 25 минут. После остывания пресс-формы до комнатной температуры ее извлекали из камеры. Плотность и пористость спечённых образцов композитов определяли методом гидростатического взвешивания [219] на весах VIBRA AJ-820CE, оснащенных для

этих целей специальной приставкой для измерения плотности АДК. После спекания полученные образцы композитов подвергали испытаниям на определение: трещиностойкости в соответствии с ГОСТ 25.506-85 [220], микротвердости – ГОСТ 9450-76 [221], прочности на изгиб – ГОСТ 8462-85 [222], жаростойкость – ГОСТ 6130-71 [223]. В результате проведения искрового плазменного спекания получили образцы темно-серого цвета в форме дисков диаметром  $d = 20$  мм. Режимы спекания и свойства полученных образцов композита SiC-B представлены в таблице 2.11. Микрофотографии полученных образцов представлены на рисунке 2.38.

Таблица 2.11 – Режимы спекания и свойства полученных образцов композита SiC – В

№ образца	Количество добавки бора, %	Время выдержки, мин	Пористость, %	Микротвердость, ГПа	Прочность на изгиб, МПа	Коэф. трещин., МПа·м <sup>1/2</sup>	Жаростойкость, %	Размер зерна, мкм
1	8	5	8,8	25,86	259	-	-	2,24
2	8	10	6,79	26,08	258	-	-	2,5
3	8	20	3,5	26,29	233	4,8	0,62	3,15
4	8	25	1,0	26,41	240	5,1	0,19	3,5
5	3	25	15,0	15,45	204	-	-	2,59
6	6	25	8,6	19,38	222	-	-	3,13
7	9	25	1,1	25,40	442	4,9	0,21	3,53
8	10	25	0,1	28,24	461	4,8	1,2	3,6
9	12	25	0,1	28,07	506	4,7	1,6	3,75
10	14	25	1,8	23,66	426	4,6	2,2	3,82
11	15	25	2,1	24,47	386	4,6	2,6	3,85

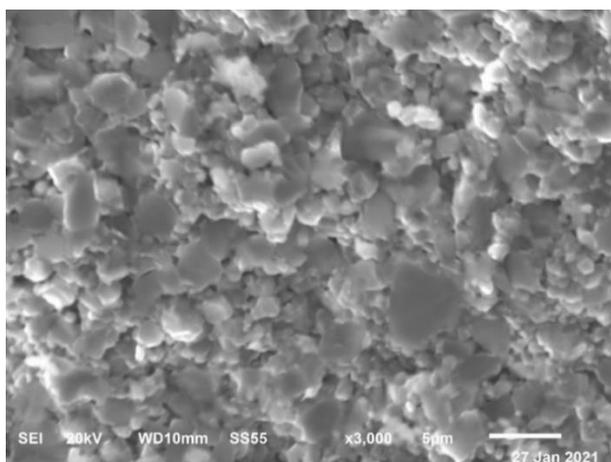


Рисунок 2.38 – Микроструктура образцов композита SiC-B (8 масс. %) полученного искровым плазменным спеканием

Испытания на жаростойкость (изменение массы образца) при температуре 1500 °С с целью определения оптимального количества добавки бора.

Рекомендуемый режим получения композита на основе карбида кремния с добавкой бора (8 масс. %) при температуре спекания 1750 °С, времени нагрева 3 минуты и время выдержки 25 минут с пористостью  $\leq 1$  % микротвердостью 26,41 ГПа, прочностью на изгиб 240 МПа, плотность 3 г/см<sup>3</sup>, жаростойкость 0,19 %.

## Выводы по главе 2

Проведены исследования по получению исходных порошков для композитов эвтектического состава на основе оксида алюминия с диоксидом циркония частично стабилизированный оксидом иттрия методом обратного гетерофазного соосаждения.

Проведены исследования по получению алюомагнезиальной шпинели методом термолиза.

На основании проведенных экспериментальных исследования по получению керамоматричных композиционных материалов на основе кислородных матриц, рекомендованы следующие режимы спекания для следующего состава: матрица эвтектическая система оксида алюминия и частично стабилизированного диоксида циркония, армированная углеродными нанотрубками - температура спекания 1650

°С, время выдержки 7 минут, пористость < 0,5%, трещиностойкость 7,3 МПа·м<sup>1/2</sup>, микротвердость 17,7 ГПа, прочность на изгиб 998 МПа, плотность 3 г/см<sup>3</sup>;

Проведены исследования по измельчению исходного порошка карбида кремния для получения композитов на его основе. Размер зерна менее 1-2 мкм достигается при использовании шаров из карбида вольфрама при использовании поверхностно-активного вещества поливинилпиролитона (10%-ный водный раствор 0,04 г.).

На основании проведенных экспериментальных исследования по получению керамоматричных композиционных материалов на основе бескислородных матриц, рекомендованы следующие режимы спекания:

- карбида кремния (70 %), упрочненный добавкой алюмомагнезиальной шпинели (30 %) и армированный углеродными нанотрубками (2%) - температура спекания 1800 °С, время нагрева 3 минуты, время выдержки 5 минут, пористость ≤ 0,3%, трещиностойкость ~ 7 МПа·м<sup>1/2</sup>, микротвердость ~27 ГПа, прочность на изгиб > 500 МПа, плотность 3,5 г/см<sup>3</sup>, изменение массы 2,1 %, коэффициент теплопроводности 54 Вт/(мК);
- карбида кремния с добавкой бора (8 масс.%) - температура спекания 1750 °С, времени нагрева 3 минуты, время выдержки 25 минут, пористость ≤ 1 %, плотность 3 г/см<sup>3</sup>, микротвердость 26,41 ГПа, прочность при изгибе 240 МПа, жаростойкость 0,19 %.

Описаны все стадии технологического процесса получения композитов основе кислородных и бескислородных матриц составов.

### Глава 3. Математическое моделирование стадий получения композитов на основе бескислородных и кислородных матриц

В результате проведенных экспериментальных исследований, описанных в главе 2 определены оптимальные параметры процессов измельчения порошка карбида кремния и искрового плазменного спекания композитов. В целях сокращения временных и материальных затрат экспериментального определения оптимальных параметров данных процессов предлагается построить математическую модель на основе физико-химической сущности этих процессов. Конечная пористость композитного материала определяет прочностные характеристики материала, поэтому предлагаемая математическая модель для описания процесса искрового плазменного спекания основана на изменении пористости порошковой прессовки композита. Математическая модель для определения зависимости для диаметра частиц устойчивых к измельчению основана на принципе минимума производства энтропии.

#### 3.1 Математическая модель процесса измельчения

В главе 2.1.2 был описан процесс измельчения карбида кремния в планетарной мельнице. Каждый вид дробильных установок имеет свой принцип действия, но вне зависимости от типа дробления существует такой размер частиц, что при любом длительном дроблении размер перестает меняться. Когда размер частиц при дроблении не меняется, тогда система находится в стационарном состоянии. И возможно применение принципа минимума производства энтропии. Имеет место теорема И.Р. Пригожина [224, 225], которая гласит «Состояние линейной системы, соответствующее минимальному производству энтропии, стационарно и устойчиво». В работе [153, 226] были получены в явном виде термодинамические потоки и движущие силы процесса дробления. Вклад членов в производство энтропии, отвечающих за процесс дробления имеет вид

$$\sigma = J_{\text{др}} X_{\text{др}} \quad (3.1)$$

где  $\sigma$  – производство энтропии,  $J_{\text{др}}$  – термодинамический поток дробления,  $X_{\text{др}}$  – движущая сила дробления.

Движущая сила дробления имеет вид [153]

$$X_{\text{др}} = \frac{-\pi d^2 \Sigma}{2} + \frac{\pi \rho_2^0 d^3 (d\varepsilon)^{2/3}}{12}, \quad (3.2)$$

где  $d$  – размер частицы,  $\rho_2^0$  – плотность частицы,  $\Sigma$  – поверхностная энергия частицы,  $\varepsilon$  – мощность на измельчение (перемешивание). Поток дробления имеет вид

$$J_{\text{др}} = LX_{\text{др}} \quad (3.3)$$

(по соотношению А. Онзагера), где  $L$  – феноменологический коэффициент.

Тогда производство энтропии в процессе измельчения имеет вид

$$\sigma = J_{\text{др}} X_{\text{др}} = LX_{\text{др}}^2 \quad (3.4)$$

Принцип минимума производства энтропии будет определяться уравнением

$$\frac{\partial \sigma}{\partial d} = 0 \quad (3.5)$$

Из уравнения (3.5) в работе [153] получена зависимость для диаметра частицы, устойчивой к дроблению в виде

$$d = \frac{(6\Sigma)^{3/5}}{(\rho_2^0)^{3/5} \varepsilon^{2/5}} \quad (3.6)$$

Это соотношение было проверено в работе [153, 226, 227].

Так как для процесса измельчения нам необходимо знать размер, устойчивый к дроблению, то для его определения воспользуемся зависимостью (3.6). В зависимости (3.6) неизвестна мощность на измельчение. Из главы 2.1.2 следует, что в процессе измельчения менялись следующие характеристики: число оборотов в планетарной мельнице, тип шара. Поэтому мощность на перемешивание (измельчение) будем представлять в виде

$$\varepsilon = b_0 + b_1 x_1 + b_{11} x_1^2 + b_2 x_2 + b_{22} x_2^2 \quad (3.7)$$

где  $x_1 = \frac{n_{\text{обор.}}}{n_0}$ ;  $x_2 = \frac{\rho_{\text{м.т.}}}{\rho_0}$ ; где  $n_{\text{обор.}}$  – число оборотов,  $\rho_{\text{м.т.}}$  – плотность мелющего шара. Переменные  $x_1$ ,  $x_2$  – являются безразмерными ( $n_0 = 100$  об/мин,  $\rho_0 = 1000$  кг/м<sup>3</sup>). Таким образом, неизвестными параметрами являются коэффициенты:  $b_0$ ,  $b_1$ ,  $b_{11}$ ,  $b_2$ ,  $b_{22}$ .

В главе 2.1.2 рассматривалось измельчение карбида кремния при добавлении трех разных поверхностно-активных веществ, а также при сухом помоле. Каждая добавка по-своему влияет на значение поверхностной энергии карбида кремния. В качестве добавок использовались: изопропиловый спирт, этиловый спирт, 10-% раствор поливинилпирролидона (ПВП). А также измельчение происходило и при сухом помоле. Тогда поверхностные энергии карбида кремния с учетом влияния добавок представлены в виде

$$\begin{aligned}\Sigma_1 &= \Sigma_0 + p_1 \\ \Sigma_2 &= \Sigma_0 + p_2 \\ \Sigma_3 &= \Sigma_0 + x_3 p_3 + x_3^2 p_{33} \\ \Sigma_4 &= \Sigma_0\end{aligned}\tag{3.8}$$

где  $\Sigma_1, \Sigma_2, \Sigma_3$  и  $\Sigma_4$  – поверхностные энергии карбида кремния при добавлении изопропилового спирта, этилового спирта, ПВП;  $\Sigma_0$  – поверхностная энергия карбида кремния без добавок (сухой помол),  $x_3$  – концентрация компонента. Параметры  $p_i, p_{ii}$  – описывает влияние добавок на поверхностную энергию карбида кремния.

Таким образом, из сопоставления расчетных и экспериментальных данных (представленных в главе 2.1.2) будут определяться параметры:  $b_0, b_1, b_{11}, b_2, b_{22}, p_1, p_2, p_3, p_{33}$ .

Для поиска данных параметров использовался метод гравитационного поиска [228, 229], представленный ниже.

#### *Метод гравитационного поиска для определения параметров в процессе измельчения*

Метод гравитационного поиска использует многоагентную систему. В качестве основы алгоритма используются законы гравитации и взаимодействия масс. алгоритм базируется на двух реальных физических законах: закон тяготения и закон движения.

Допустим есть некоторая функция, которую нужно оптимизировать:

$$f(x): R^n \rightarrow R\tag{3.9}$$

Каждое возможное решение рассматривается как объекты, приспособленность которых описывается их массами. Все объекты привлекают друг друга силой тяжести, которая в свою очередь вызывает глобальное движение всех объектов в сторону тел с большей массой. Тяжелые тела, что соответствуют лучшим решениям, в соответствии с законами притяжения, движутся медленнее, чем более легкие. Данный факт гарантирует эффективность алгоритма.

В методе гравитационного поиска каждое решение(агент) имеет четыре характеристики: положение в пространстве, инерциальную массу, активную гравитационную массу и пассивную гравитационную массу. Положение соответствует решению задачи, а гравитационные и инерционные определяются из приспособленности решения.

Как говорилось ранее – алгоритм базируется на двух базовых законах физики. При этом сделано одно допущение: в законе всемирного тяготения не используется квадрат расстояний, автор алгоритма объясняет это лучшими показаниями при тестировании метода.

При рассмотрении системы с  $N$  агентами нужно описать позицию каждого в системе:

$$X_i = (x_i^1, x_i^2, \dots, x_i^d, \dots, x_i^n), \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (3.10)$$

где  $x_i^d$  – описывает положение тела  $i$  в  $d$ -м измерении.

В определенный момент времени  $t$  определяется сила, действующая на тело  $i$  от тела  $j$ :

$$F_{ij} = G(t) \frac{M_{pi}(t) \times M_{aj}(t)}{R_{ij}(t) + \varepsilon} (x_j^d(t) - x_i^d(t)), \quad (3.11)$$

где  $M_{aj}$  – активная гравитационная масса агента  $j$ ,  $M_{pi}$  – пассивная гравитационная масса агента  $i$ .  $G(t)$  – гравитационная константа в момент времени  $t$ ,  $\varepsilon$  – малая константа, и  $R_{ij}(t)$  – Евклидово расстояние между агентами  $i$  и  $j$ .

$$R_{ij}(t) = \|X_i(t), X_j(t)\|_2, \quad (3.12)$$

Для получения стохастической характеристики предполагается, что полная сила, действующая на агента  $i$ , в  $d$ -мерном пространстве равна случайно взвешенной сумме сил, действующих от других агентов:

$$F_i^d(t) = \sum_{i=1, i \neq j}^N rand_j F_{ij}^d(t) \quad (3.13)$$

где  $rand_j$  – случайное значение в промежутке  $[0,1]$ .

Следовательно, по закону движения ускорение агента  $i$  в момент времени  $t$  в направлении  $d$  описывается как:

$$a_i = \frac{F_i^d(t)}{M_{ii}} \quad (3.14)$$

где  $M_{ii}$  – инерциальная масса  $i$ -ого агента.

Скорость агента в следующий момент времени рассматривается как часть его текущей скорости, добавленной к ускорению. Аналогичным способом можно рассчитать новое положение в пространстве:

$$V_i(t + 1) = rand_i \times V_i(t) + a_i(t) \quad (3.15)$$

$$X_i(t + 1) = X_i(t) + V_i(t + t) \quad (3.16)$$

где  $rand_j$  – случайное значение в промежутке  $[0,1]$ . Случайный коэффициент используется для рандомизации поиска.

Гравитационная константа  $G$  инициализируется в начале работы алгоритма и со временем будет уменьшаться, для увеличения точности поиска решения. Таким образом  $G$  – функция начального значения  $G_0$  и времени.

$$G(t) = G(G_0, t) \quad (3.17)$$

Для ее нахождения можно использовать следующую монотонно убывающую функцию:

$$G(t) = G_0 e^{\alpha t} \quad (3.18)$$

где  $\alpha < 0$ .

Массы агентов вычисляются из оценки пригодности решения. Более тяжелая масса описывает собой лучшее решение. Гравитационные и инерционные массы определяются по следующим уравнениям:

$$M_{ai} = M_{pi} = M_{ii} = M_i, \quad i = 1, 2, \dots, N, \quad (3.19)$$

$$m_i(t) = \frac{fit_i - worst(t)}{best(t) - worst(t)} \quad (3.20)$$

$$M_i(t) = \frac{m_i(t)}{\sum_{j=1}^N m_j(t)} \quad (3.21)$$

где  $fit_i$  – приспособленность агента  $i$ . Масса агента определяется с использованием приспособленностей лучшей, худшей и данной особи в соответствии с условием оптимизации (нахождение максимума или минимума)

Для улучшения качества работы алгоритма может быть использовано дополнительное условие при расчете сил, действующих на агента – вводится ограничение, контролирующее количество действующих на агента сил, линейно уменьшающее их количество со временем.

Таким образом алгоритм имеет следующие этапы:

- а) Идентификация поискового пространства
- б) Случайная инициализация агентов
- в) Оценка пригодности агентов
- г) Обновление  $G(t)$ ,  $best(t)$ ,  $worst(t)$  и  $M_i(t)$  при  $i = 1, 2, \dots, N$
- д) Расчет итоговых сил, действующих на агента в разных направлениях
- е) Расчет ускорения и скорости
- ж) Обновление положения агента
- з) Повторение этапов с (в) по (ж) до достижения критериев остановки

В алгоритме гравитационного поиска критерием остановки является достижение предельного количества итераций.

Функция приспособленности выбирается в зависимости от решаемой задачи. В нашем случае в качестве функции приспособленности берется квадрат разницы отклонений расчетного значения с экспериментальным.

### **3.2 Математическая модель процесса спекания порошков**

Известно [230], что на свойства получаемых композитов: прочность на изгиб, трещиностойкость, микротвердость и т.д. влияют такие характеристики как: пористость композита, средний размер кристаллита.

Пористость композита является интегральной функцией от плотности распределения пор по размерам в композите. Средний размер кристаллита определяется на основании определения функции плотности распределения

кристаллов по размерам. Поэтому математическая модель процесса спекания должна содержать уравнения:

- плотности распределения пор по размерам в ходе процесса спекания,
- плотность распределения кристаллов по размерам в ходе процесса спекания.

На основе литературных источников [230] существуют понятия:

- 1) залечивание поры в композите в процессе спекания (уменьшение размера поры) за счет нескольких механизмов:
  - а) диффузионного вязкостного течения вещества в полость поры,
  - б) под влиянием извне приложенного значительного давления;
- 2) процесс коалесценции пор за счет:
  - а) явления диффузионной коалесценции, когда в процессе спекания происходит уменьшение числа пор с увеличением среднего их размера в ансамбле пор,
  - б) явления, происходящего на ранних стадиях спекания дисперсных порошков вследствие прямого столкновения пор.

Тогда можно ввести функцию, характеризующую плотность распределения пор в композите  $f(t, l)$ , где  $t$  – время,  $l$  – размер поры и записать уравнение баланса числа пор по размерам с учетом явлений, протекающих в композите при спекании: залечивание поры (уменьшение поры в размере), коалесценция пор в виде:

$$\frac{\partial f}{\partial t} - \frac{\partial f \eta}{\partial l} = \int_0^{l/2^{1/3}} k(\mu, \sqrt[3]{e^3 - \mu^3}) f(\mu) f(\sqrt[3]{e^3 - \mu^3}) d\mu - f(l) \int_0^L k(\mu, l) f(\mu) d\mu \quad (3.22)$$

где  $\eta(l)$  – скорость изменения размера поры ( $\frac{dl}{dt} = \eta(l)$ );  $k(\mu, l)$  – константа коалесценции, характеризующая вероятность коалесценции частиц с размерами  $\mu$  и  $l$ ;  $L$  – максимальный размер поры в ансамбле пор. В уравнении (3.22) член  $\frac{\partial f \eta}{\partial l}$  характеризует изменение числа пор в ансамбле пор за счет механизма залечивания пор (уменьшения поры по размеру).

Первое и второе слагаемые в правой части уравнения (3.22) характеризуют явление коалесценции пор. Первое слагаемое характеризует приход пор в группу с размерами  $[l, l+dl]$  за счет коалесценции пор с меньшими размерами и при коалесценции образующими размер  $l$ . Второе слагаемое характеризует уход пор из

группы размеров  $[l, l+dl]$  за счет коалесценции пор размера  $l$  с порами других размеров.

Второе уравнение – уравнение баланса числа кристаллов (зерен) по размерам имеет вид [231]

$$\frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{\partial \varphi \beta}{\partial l} = 0 \quad (3.23)$$

где  $\beta = \frac{dl}{dt}$  – скорость роста кристалла,  $\varphi(t, l)$  – плотность распределения кристаллов по размерам;  $\varphi(t, l)dl$  – означает число кристаллов в композите, имеющих размер от  $l$  до  $l+dl$ .

### 3.2.1 Разностные схемы для решения уравнений математической модели спекания порошков

Запишем разностную схему для решения уравнения (3.22) – баланса числа пор по размерам

$$\begin{aligned} \frac{f_j^{n+1} - f_j^n}{\Delta t} - \frac{1}{2} \left[ \frac{f_{j+1}^{n+1} \eta_{j+1}^{n+1} - f_j^n \eta_j^{n+1}}{\Delta l} + \frac{f_j^n \eta_j^n - f_{j-1}^n \eta_{j-1}^n}{\Delta l} \right] = \\ = \sum_{k=1}^{j/2^{1/3}} k_{k^3 \sqrt{j^3 - k^3}} f_k^n f_{j^3 - k^3}^n \Delta l - f_j^{n+1} \sum_{k=1}^{N_l} k_{kj} f_k^n \Delta l \end{aligned} \quad (3.24)$$

Схема аппроксимирует по производной с порядком аппроксимации  $O(\Delta t^2)$  (по производной по времени  $\frac{\partial f}{\partial t}$ ), с порядком аппроксимации  $O(\Delta l^2)$  (по производной  $\frac{\partial f \eta}{\partial l}$ ) и интегралы аппроксимируются методом треугольников. Наибольший вклад в неустойчивость и аппроксимацию всегда вносит то, каким образом аппроксимируются производные.

В работе [232] показано, что левая часть схемы (3.24) является абсолютно устойчивой. Поскольку представление интегралов в виде аппроксимации не вносит вклад в неустойчивость, то схему (3.24) можно тоже считать абсолютно устойчивой. Из разностной схемы (3.24) получаем соотношение для определения  $f_j^{n+1}$  в виде:

$$f_j^{n+1} = \frac{\left\{ f_{j+1}^{n+1} \left[ \frac{\eta_{j+1}^{n+1} \Delta t}{\Delta l} \right] + f_j^n + \frac{\Delta t [f_j^n \eta_j^n - f_{j-1}^n \eta_{j-1}^n]}{\Delta l} + \Delta t \sum_{k=1}^{j/2^{1/3}} k \sqrt[3]{j^3 - k^3} \frac{f_k^n f_3^n}{\sqrt[3]{j^3 - k^3}} \Delta l \right\}}{\left\{ 1 + \frac{1 \Delta t}{2 \Delta l} \eta_j^{n+1} + \Delta t \sum_{k=1}^{N_l} k_{kj} f_j^n \Delta l \right\}} \quad (3.25)$$

Из соотношения (3.25) видно, что число пор  $j$ -го размера на шаге по времени  $n+1$  определяется через число пор  $j+1$  размера на шаге по времени  $n+1$ . Это определение возможно, так имеет место граничное условие на правой границе  $f(t, l = L_{max}) = 0$  (где  $L_{max}$  – размер, превышающий максимальный размер пор).

Запишем разностную схему для решения уравнения (3.23) – баланса числа кристаллов (зерен) по размерам

$$\frac{\varphi_j^{n+1} - \varphi_j^n}{\Delta t} + \frac{1}{2} \left[ \frac{\varphi_j^{n+1} \beta_j^{n+1} - \varphi_{j-1}^{n+1} \beta_{j-1}^{n+1}}{\Delta l} + \frac{\varphi_{j+1}^n \beta_{j+1}^n - \varphi_j^n \beta_j^n}{\Delta l} \right] = 0 \quad (3.26)$$

В [232] показано, что схема (3.26) аппроксимирует уравнение (3.23) со вторым порядком аппроксимации по времени и размеру  $O(\Delta t^2, \Delta l^2)$  и является абсолютно устойчивой.

Из соотношения (3.26) определим  $\varphi_j^{n+1}$  в виде

$$\varphi_j^{n+1} = \frac{\frac{1}{2} \frac{\Delta t}{\Delta l} \varphi_{j-1}^{n+1} \beta_{j-1}^{n+1} + \left\{ f_i^n - \frac{\Delta t}{2} \left[ \frac{\varphi_{j+1}^n \beta_{j+1}^n - \varphi_j^n \beta_j^n}{\Delta l} \right] \right\}}{\left[ 1 + \frac{\beta_j^{n+1} \Delta t}{2 \Delta l} \right]}$$

Вид функциональных зависимостей скоростей изменения пор по размерам ( $\eta$ ) и скорости роста кристаллов ( $\beta$ ) представляется соотношениями Онзагера с представлением движущих сил процессов. Для каждого конкретного процесса спекания анализируются явления, протекающие в ходе процесса спекания.

Таким образом, получена математическая модель процессов спекания порошков, состоящая из уравнений баланса числа пор по размерам и баланса числа кристаллов по размерам. Получены абсолютно устойчивые разностные схемы для решения уравнений математической модели, аппроксимирующие уравнения со вторым порядком аппроксимации по времени и размеру.

### 3.3 Математическая модель двухстадийного процесса искрового плазменного спекания

В ряде процессов спекания большую роль играет процесс «залечивания» (уменьшения) пор по размерам. Это явление отражается в том, что при увеличении времени выдержки пористость композита уменьшается, а при коалесценции пор уменьшается число пор при сохранении пористости.

Поэтому для описания процесса уменьшения пористости в процессе спекания введем (3.22) функцию распределения пор по размерам  $f(t, l)$ , где  $t$  – время,  $l$  – диаметр поры. Эта функция отражает состояние порошковой прессовки в момент времени  $t$  [233, 234].

$$\frac{\partial f}{\partial t} - \frac{\partial f \eta(t, l)}{\partial l} = 0; t \in [0; T]; l \in [0; L] \quad (3.27)$$

где  $f(t, l)$  – функция распределения пор по размерам,  $t$  – время процесса,  $\eta$  – скорость зарастания (залечивания) поры,  $l$  – диаметр поры.

На первой стадии процесса искрового плазменного спекания порошковая прессовка композитного материала нагревается при сопутствующем воздействии пульсирующего электрического тока. Этот процесс сопровождается образованием искровой плазмы между частицами вещества матрицы, места контакта частиц нагреваются до высоких локальных температур, происходит образование и увеличение перешейков между частицами. Данная стадия характеризуется сокращением пористости материала до значений, близких к конечным значениям (от 90 до 95 %) [164].

Для первой стадии спекания (стадия нагрева) движущую силу процесса уменьшения пор составляет темп нагрева  $\left(\frac{\Delta T}{\Delta t}\right)$  [233]. По отношению Онзагера [231, 235, 236] скорость изменения поры  $\eta_1$  определяется зависимостью [233, 234]:

$$\eta_1 = k_1 \left(\frac{\Delta T}{\Delta t}\right)^{m_1} \quad (3.28)$$

где  $k_1$  – феноменологический коэффициент, зависящий от размера поры  $l$ , текущей температуры  $T$  и количества углеродных нанотрубок  $C_{унт}$  (если они есть),  $m_1$  – кинетическая константа, определяющая степень отклонения системы от равновесия.

Величина  $k_l$  рассчитывается следующим образом:

$$\begin{cases} k_1 = a_1 + b_1\sqrt{l^3} + c_1T \\ a_1 = a_{10} + b_{10}V_{CNT} + c_{10}V_{CNT}^2 \end{cases} \quad (3.29)$$

$a_1$  – кинетическая константа, характеризующая влияние углеродных нанотрубок,  $b_1$  – кинетическая константа, характеризующая влияние размера поры,  $c_1$  – кинетическая константа, характеризующая влияние текущей температуры. В случае отсутствия углеродных нанотрубок  $a_1 = a_{10}$ .

Во время второй стадии спекания происходит температурная выдержка образца, порошковая прессовка выдерживается в камере печи при постоянной температуре  $T_{max}$ . Конечную пористость композита определяет температура и длительность выдержки. От температуры выдержки зависит удаление остаточной пористости. При недостаточно высокой температуре даже существенное увеличение длительности выдержки не позволяет достигнуть нулевой пористости конечного материала [235]. Влияние размера пор на скорость их уменьшения остается такой же, как на первой стадии спекания (чем больше пора, тем быстрее она уменьшается). Наличие углеродных нанотрубок негативно сказывается на скорости уменьшения пористости для стадии температурной выдержки композитного порошка. Способность УНТ мигрировать вдоль границ зерна, скапливаться в порах и препятствовать их сокращению снижает скорость сокращения размера пор.

Движущей силой скорости уменьшения размера пор на второй стадии искрового плазменного спекания является разность температуры спекания и температуры изменения скорости усадки композита.

Скорость изменения размера пор  $\eta_2$  является термодинамическим потоком и по соотношению Онзагера [231, 236, 237] и определяется зависимостью:

$$\eta_2 = k_2(T_{max} - T_{усадки})^{m_2} \quad (3.30)$$

где  $T_{max}$  – температура выдержки,  $T_{усадки}$  – температура изменения скорости усадки композита,  $m_2$  – характеризует степень отклонения системы от равновесия,  $k_2$  – феноменологический коэффициент, зависящий от размера поры  $l$  и количества углеродных нанотрубок  $C_{унт}$ .

Величина коэффициента  $k_2$  определяется зависимостями:

$$\begin{cases} k_2 = a_2 + b_2\sqrt{l^3} \\ a_2 = a_{20} + b_{20}V_{CNT} + c_{20}V_{CNT}^2 \end{cases} \quad (3.31)$$

где  $a_2$  – кинетическая константа, характеризующая влияние углеродных нанотрубок,  $b_2$  – кинетическая константа, характеризующая влияние размера поры. Если углеродные нанотрубки отсутствуют, то  $a_2 = a_{20}$ .

Считаем, что поры в исходной прессовке порошка композита равномерно распределены по всему объему, а их распределение по размерам подчиняется закону нормального распределения. Зададим начальное условие для уравнения (3.27) согласно данному допущению:

$$f(t = 0, l) = f^0(l) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(l-\mu)^2}{2\sigma^2}} \quad (3.32)$$

где  $\sigma$  – среднеквадратичное отклонение распределения,  $\mu$  – средний диаметр пор,  $l$  – диаметр поры.

Примем допущение, что при нормальном распределении пор по размерам их диаметр варьируется от 0 до  $L_{max}$ . Соответственно, граничным условием для уравнения (3.27) будет являться отсутствие пор максимального диаметра:

$$f(t, l = L_{max}) = 0 \quad (3.33)$$

где  $L_{max}$  – максимальный объем поры.

Для решения уравнения (3.27) используется абсолютно устойчивая схема разностной аппроксимации – «Z-схема». Разностная схема имеет вид [238]:

$$\frac{f_j^{n+1} - f_j^n}{\Delta t} - \frac{1}{2} \left( \frac{f_{j+1}^{n+1} \eta_{j+1}^{n+1} - f_j^{n+1} \eta_j^{n+1}}{\Delta l} + \frac{f_j^n \eta_j^n - f_{j-1}^n \eta_{j-1}^n}{\Delta l} \right) = 0 \quad (3.34)$$

где  $\Delta t$  – шаг по времени,  $\Delta l$  – шаг по координате (размеру поры), индекс  $n$  отвечает за шаг по времени, индекс  $j$  – за шаг по координате.

Разностная схема является неявной и в силу ее абсолютной устойчивости на ее решении не сказывается величина отношения  $\Delta t/\Delta l$ .

Неявная разностная схема «Z-схема» аппроксимирует исходную модельную задачу (3.34) со вторым порядком аппроксимации по времени и вторым порядком аппроксимации по координате:  $O(\Delta t^2, h^2)$ .

Схема разностной аппроксимации «Z-схема» абсолютно устойчива при любых значениях шага  $\Delta t$  по времени и шага по координате  $h$  [233].

*Алгоритм решения уравнения математической модели искрового плазменного спекания композита*

Приведем последовательность подготовительных действий перед проведением поиска решений уравнения изменения пористости (рисунок 3.1) с использованием разностной схемы «Z-схемы».

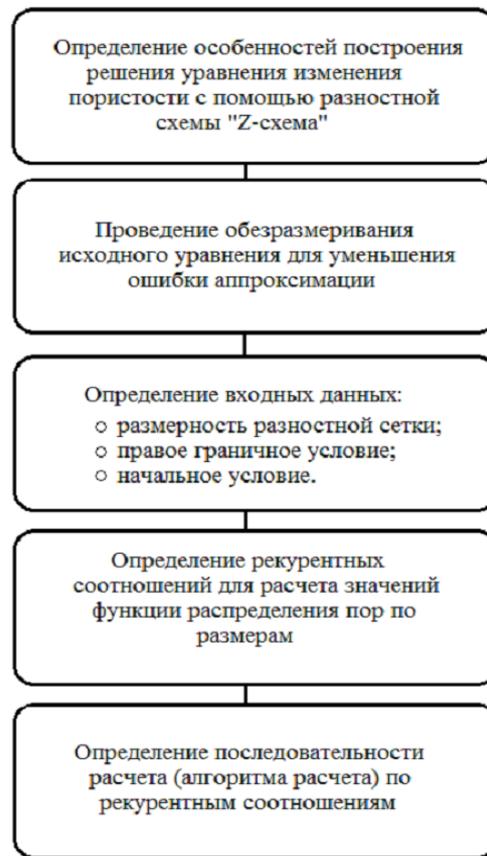


Рисунок 3.1 – Схема подготовки к решению уравнения изменения пористости порошковой прессовки композита во время искрового плазменного спекания

Уравнение (3.27) требует для своего решения наличия начального условия (3.28) и правого граничного условия (3.29), оно аппроксимируется разностной схемой «Z-схема» с получением уравнения (3.35). Обозначим начальные и граничные условия, а также шаблон разностной «Z-схемы» для решения уравнения (3.27) изменения пористости порошковой прессовки композита на рисунок 3.2(а).

Анализируя последовательность сеточных шаблонов (рисунок 3.2(б)) можно заметить, что «Z-схема» требует использования узлов, лежащих за границей разностной сетки.

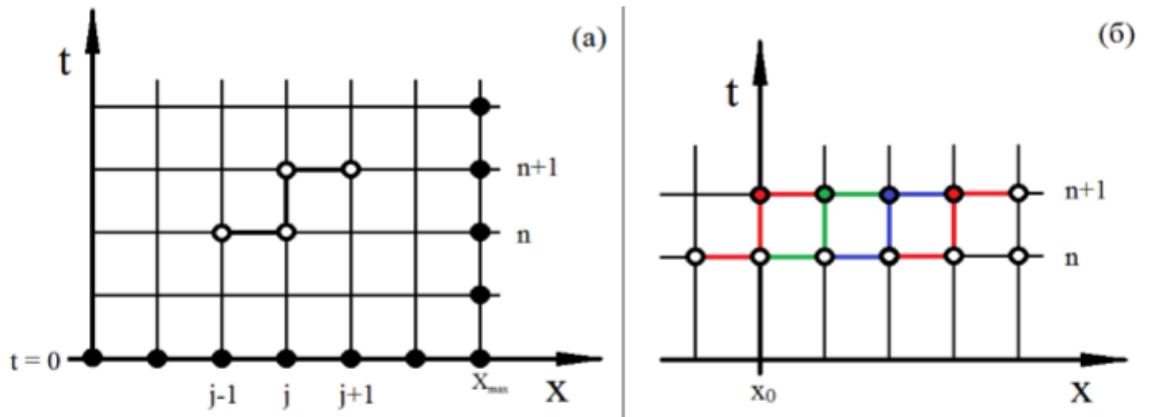


Рисунок 3.2 – Применение «Z-схемы» для решения уравнения изменения пористости при искровом плазменном спекании композита: (а) – сеточный шаблон варианта «Z-схемы» с правым граничным условием, (б) – последовательность сеточных шаблонов «Z-схемы» для случая наличия правого граничного условия

Для проведения расчета значений во всех точках разностной сетки без использования узлов, выходящих за ее левую границу, дополним «Z-схему» разностной схемой «Подкова» для расчета точек на левой границе разностной сетки. Общий вид разностной аппроксимация уравнения (3.27) схемой подкова записывается как:

$$\frac{f_j^{n+1} - f_j^n}{\Delta t} - \frac{1}{2} \left( \frac{f_{j+1}^{n+1} \eta_{j+1}^{n+1} - f_j^{n+1} \eta_j^{n+1}}{\Delta l} + \frac{f_{j+1}^n \eta_{j+1}^n - f_j^n \eta_j^n}{\Delta l} \right) = 0 \quad (3.35)$$

Разностная схема «Подкова» является неявной абсолютно устойчивой схемой со вторым порядком аппроксимации только по времени. Разностный шаблон схемы «Подкова» представлен на рисунок 3.3.

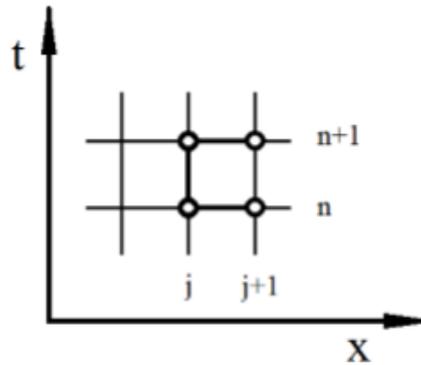


Рисунок 3.3 – Сеточный шаблон для разностной схемы «Подкова»

Таким образом, для решения уравнения изменения пористости порошковой прессовки композита (3.27) имеем ее разложение на равномерной разностной сетке по времени и диаметру поры с помощью схемы разностной аппроксимации «Z-схема». При расчетах используем начальное условие  $u(t=0, l) = f^0(l)$ , правое граничное условие  $u(t, l = L_{max}) = 0$  и разностную схему «Подкова» для расчета точек на левой границе разностной сетки.

#### *Обезразмеривание величин*

В силу наличия ошибки аппроксимации, которая присутствует при использовании численных методов решения дифференциальных уравнений, возможно получение недостоверных результатов расчета в случае наличия в решении разменных величин, существенно отличающихся порядками [237]. Для этого проведем предварительное обезразмеривание всех параметров, входящих в уравнение (3.27). Введем безразмерные переменные с помощью соотношений:

$$f' = \frac{f}{f_0}; t' = \frac{t}{t_0}; \eta' = \frac{\eta}{\eta_0}; l' = \frac{l}{l_0}, \quad (3.36)$$

где  $f_0$  – характерное значение функции распределения пор по размерам,  $t_0$  – характерное значение времени,  $\eta_0$  – характерное значение скорости уменьшения поры,  $l_0$  – характерное значение диаметра поры.

Итоговое обезразмеренное дифференциальное уравнение изменения пористости порошковой прессовки [238]:

$$\frac{\partial f'}{\partial t'} - \frac{\partial f' \eta'}{\partial l'} = 0 \quad (3.37)$$

Приведем принятые значения коэффициентов обезразмеривания (характерные величины параметров):

- характерный диаметр поры –  $l_0 = 1 \cdot 10^{-4}$  см;
- характерное время –  $t_0 = 200$  сек;
- характерное значение функции распределения –  $f_0 = 1 \cdot 10^{14}$  1/см;
- характерное значение скорости уменьшения поры –  $\eta_0 = 0,5 \cdot 10^{-6}$  см/сек;

характерное значение температуры –  $T_0 = 200$  °С.

#### *Начальные и граничные условия*

Определим размерность расчетной сетки, начальные и граничные условия для проведения расчетов по уравнению (3.27) для каждого из трех образцов композита.

Размерность расчетной сетки по диаметру поры определяем максимальным размером диаметра поры  $L_{max}$  и шагом по диаметру поры. Зададим величину максимального размера поры  $L_{max}$  как 5 мкм  $L_{max} = 5 \cdot 10^{-4}$  см ( $L'_{max} = 5$ ), величину шага как  $\Delta l = 2 \cdot 10^{-6}$  см ( $\Delta l' = 0,02$ ).

Размерность расчетной сетки по времени определим общей длительностью режима спекания и шагом по времени  $\Delta t = 1$  сек ( $\Delta t' = 0,005$ ).

Согласно правому граничному условию (3.33) принимаем отсутствие пор максимального диаметра  $L_{max}$ .

Начальный вид функции распределения пор по размерам для каждого из образцов задается согласно начальному условию (3.32). Для расчета значений функции воспользуемся формулами вычисления объема пор  $V_{nop}$  и значения пористости  $\varepsilon$ :

$$V_{nop} = \int_0^{L_{max}} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{l}{2}\right)^3 f(l) dl \quad (3.38)$$

где  $dl$  – шаг по диаметру поры.

$$\varepsilon = \frac{V_{nop}}{V_{nop} + V_{тв}} 100\% \quad (3.39)$$

где  $V_{тв}$  – объем твердой фазы вещества порошковой прессовки.

*Первая стадия искрового плазменного спекания*

Первая стадия нагрева композитного порошка характеризуется изменением температуры во время протекания процесса. Из этого следует, что и функция распределения пор по размерам и функция скорости уменьшения пор будет изменяться как по диаметру поры  $j$ , так и по времени  $n$ . Приведем аппроксимацию обезразмеренного уравнения изменения пористости порошковой прессовки с помощью разностной схемы «Z-схема»:

$$\frac{f'_j{}^{n+1} - f'_j{}^n}{\Delta t'} - \frac{1}{2} \left( \frac{f'_{j+1}{}^{n+1} \eta'_{j+1}{}^{n+1} - f'_{j+1}{}^{n+1} \eta'_j{}^{n+1}}{\Delta l'} + \frac{f'_{j+1}{}^n \eta'_j{}^n - f'_{j-1}{}^n \eta'_{j-1}{}^n}{\Delta l'} \right) = 0 \quad (3.40)$$

где  $n$  – координата времени,  $j$  – координата по диаметру поры.

Рекуррентное соотношение для уравнения (3.40):

$$f'_j{}^{n+1} = \frac{\frac{\Delta t'}{2\Delta l'} (f'_{j+1}{}^{n+1} \eta'_{j+1}{}^{n+1} + f'_j{}^n \eta'_j{}^n - f'_{j-1}{}^n \eta'_{j-1}{}^n) + f'_j{}^n}{1 + \frac{\eta'_j{}^{n+1} \Delta t'}{2\Delta l'}} \quad (3.41)$$

Вычисление значений крайних левых узлов разностной сетки производим по разностной схеме «Подкова»:

$$\frac{f'_j{}^{m+1} - f'_j{}^m}{\Delta t'} - \frac{1}{2} \left( \frac{f'_{j+1}{}^{m+1} \eta'_{j+1}{}^{m+1} - f'_{j+1}{}^{m+1} \eta'_j{}^{m+1}}{\Delta l'} + \frac{f'_{j+1}{}^m \eta'_{j+1}{}^m - f'_j{}^m \eta'_j{}^m}{\Delta l'} \right) = 0 \quad (3.42)$$

Рекуррентное соотношение для схемы «Подкова»:

$$f'_j{}^{m+1} = \frac{\frac{\Delta t'}{2\Delta l'} (f'_{j+1}{}^{m+1} \eta'_{j+1}{}^{m+1} + f'_{j+1}{}^m \eta'_{j+1}{}^m - f'_j{}^m \eta'_j{}^m) + f'_j{}^m}{1 + \frac{\eta'_{j+1}{}^{m+1} \Delta t'}{2\Delta l'}} \quad (3.43)$$

Для проведения расчетов по рекуррентным соотношениям (3.41) и (3.43) сделаем предварительный расчет скорости уменьшения поры, используя уравнения (3.28) и (3.30). Для шага по времени  $n$  и пор диаметра  $j$  имеем следующую систему обезразмеренных уравнений:

$$\begin{cases} \eta_{1j}^n = k_{1j}^n \left( \frac{\Delta T^n}{\Delta t'} \right)^{m_1} \\ k_{1j}^n = a_1 + b_1 \sqrt{l_j^3} + c_1 T^n \\ a_1 = a_{10} + b_{10} C_{CNT} + c_{10} C_{CNT}^2 \end{cases} \quad (3.44)$$

Для расчета величин  $\eta_{ij-1}^n$ ,  $\eta_{ij+1}^n$  используем значения диаметра пор  $l_{j-1}=l_j-\Delta l$ ,  $l_{j+1}=l_j+\Delta l$ . Расчет  $\eta_{ij-1}^{n+1}$ ,  $\eta_{ij}^{n+1}$ ,  $\eta_{ij+1}^{n+1}$  производим, используя в системе уравнений (3.44) температуру в камере печи как  $T^{n+1}=T^n+\Delta T$ .

### *Вторая стадия искрового плазменного спекания*

Вторая стадия консолидации композитного порошка методом искрового плазменного спекания заключается в проведении температурной выдержки образца. Данная стадия характеризуется поддержанием постоянной температуры в камере печи, а значит отсутствием изменения функции скорости уменьшения пор во времени. Учитывая этот факт, имеем следующее разложение дифференциального уравнения изменения пористости порошковой прессовки на равномерной разностной сетке по времени и диаметру поры:

$$\frac{f_j^{n+1}-f_j^n}{\Delta t'} - \frac{1}{2} \left( \frac{f_{j+1}^{n+1} \eta'_{j+1} - f_j^{n+1} \eta'_j}{\Delta l'} + \frac{f_j^n \eta'_j - f_{j-1}^n \eta'_{j-1}}{\Delta l'} \right) = 0 \quad (3.45)$$

где  $n$  – координата времени,  $j$  – координата по диаметру поры.

Рекуррентное соотношение для уравнения (3.45):

$$f_j^{n+1} = \frac{\frac{\Delta t'}{2\Delta l'} (f_{j+1}^{n+1} \eta'_{j+1} + f_j^n \eta'_j - f_{j-1}^n \eta'_{j-1}) + f_j^n}{1 + \frac{\eta'_j \Delta t'}{2\Delta l'}} \quad (3.46)$$

Вычисление значений крайних левых узлов разностной сетки производим по разностной схеме «Подкова»:

$$\frac{f_j^{n+1}-f_j^n}{\Delta t'} - \frac{1}{2} \left( \frac{f_{j+1}^{n+1} \eta'_{j+1} - f_j^{n+1} \eta'_j}{\Delta l'} + \frac{f_{j+1}^n \eta'_{j+1} - f_j^n \eta'_j}{\Delta l'} \right) = 0 \quad (3.47)$$

Рекуррентное соотношение для схемы «Подкова»:

$$f_j^{n+1} = \frac{\frac{\Delta t'}{2\Delta l'} (f_{j+1}^{n+1} \eta'_{j+1} + f_{j+1}^n \eta'_{j+1} - f_j^n \eta'_j) + f_j^n}{1 + \frac{\eta'_j \Delta t'}{2\Delta l'}} \quad (3.48)$$

Расчет функции скорости изменения размера пор  $\eta$  для расчетов по рекуррентным соотношениям (3.46) и (3.48) производим один раз. Так как температура на стадии выдержки остается постоянной, то полученные значения функции будем использовать на всем протяжении второй стадии спекания. Учитывая это, имеем следующую систему обезразмеренных уравнений для расчета скорости изменения размера пор на второй стадии искрового плазменного спекания:

$$\begin{cases} \eta_{2j}^n = k_{1j}^n * (T'_{\text{тек}} - T'_{\text{усадки}})^{n_2} \\ k_{2j}^n = a_2 + b_2 \sqrt{l_j'^3} + c_2 T'^n \\ a_2 = a_{20} + b_{20} C_{CNT} + c_{20} C_{CNT}^2 \end{cases} \quad (3.49)$$

Для расчета величин  $\eta_{3j-1}$ ,  $\eta_{3j+1}$  используем значения диаметра пор  $l_{j-1} = l_j - \Delta l$ ,  $l_{j+1} = l_j + \Delta l$ .

Схема, иллюстрирующая алгоритм расчета значений функции распределения пор по размерам для процесса искрового плазменного спекания, представлена на рисунке 3.4.

#### *Проверка адекватности математической модели*

Рассчитаем ошибку математической модели  $E_{\text{мод}}$  по формуле:

$$E_{\text{мод}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{\varepsilon_i^{\text{эксн}} - \varepsilon_i^{\text{расч}}}{\varepsilon_i^{\text{эксн}}} \right| \cdot 100\%, \quad (3.50)$$

где  $\varepsilon_i^{\text{расч}}$  – значение пористости, полученное о математической модели,  $\varepsilon_i^{\text{эксн}}$  – значение пористости, полученное экспериментально,  $N$  – количество экспериментальных данных для проверки адекватности математической модели.

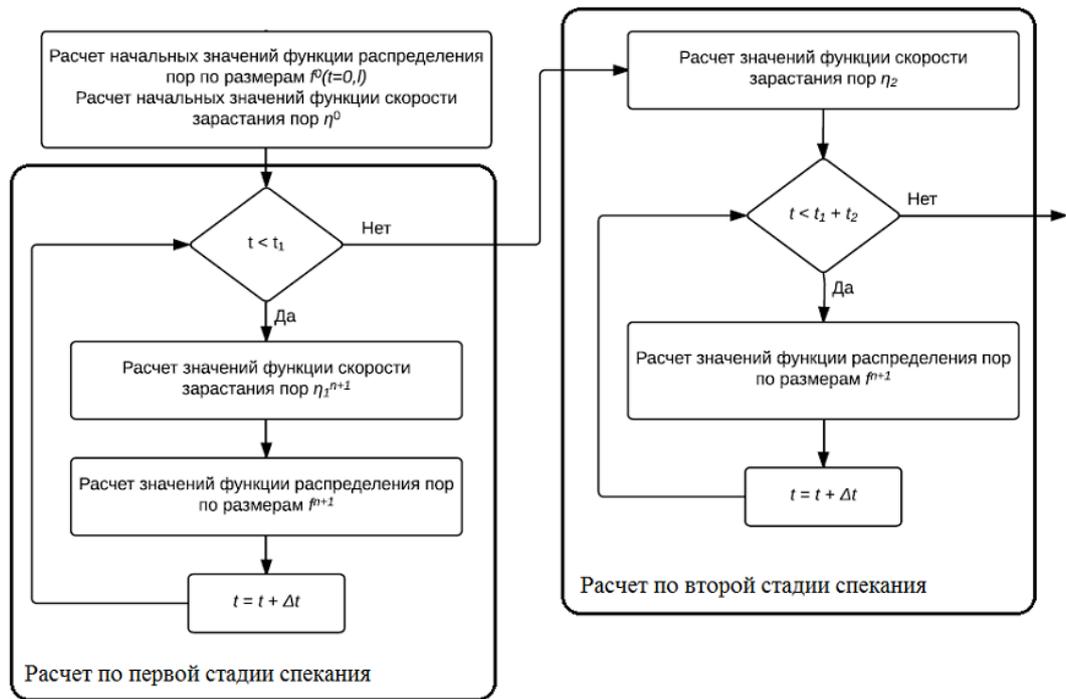


Рисунок 3.4 – Алгоритм последовательности расчета функции распределения на протяжении 1 и 2 стадий искрового плазменного спекания

### 3.4 Математическая модель искрового плазменного спекания система $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O})\text{-УНТ}$

Экспериментальные результаты по спеканию композита  $0,5\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,42\text{ZrO}_2 - 0,08\text{Y}_2\text{O}_3$  представлены в разделе 2.2. Процесс протекает в 2 стадии. Варьировали темпом, температурой спекания и временем выдержки. Из таблицы 2.9 видно, что при одном и том же темпе спекания и разных временах выдержки (образцы 4, 5) конечная пористость уменьшалась в 2 раза при увеличении времени выдержки с 3 до 5 минут. Поэтому для моделирования процесса спекания этой системы выбирается модель, учитывающая только распределение пор по размерам за счет явления «залечивания» (уменьшения) пор (представленная в разделе 3.3) и имеющая вид:

$$\frac{\partial f}{\partial t} - \frac{\partial f \eta}{\partial l} = 0, \quad (3.51)$$

для первой стадии скорость изменения поры определяется по (3.28), где

$$k_1 = a_1 + b_1 \sqrt{l^3} + c_1 T, \quad (3.52)$$

для второй стадии скорость изменения поры определяется по (3.30), где

$$k_2 = a_2 + b_2\sqrt{l^3}. \quad (3.53)$$

Температура усадки для композита  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O})\text{-УНТ}$  1150 °С. Неизвестными параметрами являются:  $a_1, b_1, c_1, m_1, a_2, b_2, m_2$ . Они определяются с помощью генетического алгоритма из совпадения расчетных и экспериментальных данных по пористости композита.

Для расчета уравнений математической модели (3.51) используется разностная Z-схема, представленная в разделе 3.2. Обезразмеривание уравнения проводится аналогично тому представлено в разделе 3.2. Блок-схема алгоритм расчета уравнения математической модели представлена в разделе 3.2.

### 3.5 Математическая модель искрового плазменного спекания композита SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-УНТ

В главе 2 раздела 2.3 приведены результаты экспериментальных исследований спекания композита SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-УНТ, см. таблицу 2.10. И показано, что при выдержке менее 7 минут не происходит процесса коалесценции пор. Поэтому уравнение баланса числа пор композита SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-УНТ имеет вид (3.51). Начальное условие

$$f(t = 0, l) = \varphi(l)$$

(подчиняется нормальному закону распределения). Граничное условие (3.33).

Рассматривается 3 стадии спекания. 1 стадия нагрев в течении 3-х минут до температуры 1250 °С (температура синтеза алюмомагнезиальной шпинели). Для этой стадии  $\eta$  представляется, как и ранее (в стадиях двухстадийного процесса спекания) (3.28), где  $k_1$  определяется по (3.52).

$$a_1 = a_{10} + b_{10}V_{CNT} + c_{10}V_{CNT}^2, \quad (3.54)$$

где  $V$  – концентрация УНТ.

2 стадия процесса (нагрев от 1250 °С до максимальной температуры спекания)

$$\eta_2 = k_2 \left( \frac{T_{тек} - T_s}{t_2} \right)^{m_2}$$

$$k_2 = a_2 + b_2\sqrt{l^3} + c_2T$$

$$a_2 = a_{20} + b_{20}V_{CNT} + c_{20}V_{CNT}^2,$$

где  $T_s$  – температура синтеза алюмомагнезиальной шпинели (1250 °С).

3 стадия – выдержка при максимальной температуре спекания.

$$\eta_3 = k_3(T_{max} - T_s)^{m_3}$$

$$k_3 = a_3 + b_3\sqrt{l^3}$$

$$a_3 = a_{30} + b_{30}V_{CNT} + c_{30}V_{CNT}^2$$

Также, как и в разделе 3.3 проводится обезразмеривание уравнения математической модели и всех соотношений  $\eta_1, \eta_2, \eta_3$ .

То есть имеем безразмерное уравнение (3.37)  $l'=l/l_0$ , где  $l_0 = 1 \cdot 10^{-4}$  см;  $t'=t/t_0$ , характерное время  $t_0 = 200$  сек;  $\eta'=\eta/\eta_0$ , характерное значение скорости уменьшения поры  $\eta_0 = 0,5 \cdot 10^{-6}$  см/сек;  $f'=f/f_0$ , характерное значение функции плотности распределения  $f_0 = 1 \cdot 10^{14}$  1/см;  $T'=T/T_0$ , характерное значение температуры  $T_0 = 200$  °С.

Размерность расчетной сетки по диаметру поры определяем максимальный размер диаметра поры  $L_{max}$  и шагом по диаметру поры. Исходя из размера зерна матрицы карбида кремния зададим величину максимального размера поры  $L_{max} = 5 \cdot 10^{-4}$  см, величину шага  $\Delta l = 2 \cdot 10^{-6}$  см, ( $\Delta l'=0,02$ ). Размерность расчетной сетки определяется общей длительностью процесса спекания и шагом по времени  $\Delta t = 1$  сек. Запишем разностные схемы и все соотношения для трех стадий процесса в безразмерном виде.

Первая и вторая стадии нагрева композитного порошка характеризуются изменением температуры во время протекания процесса. Из этого следует, что и функция распределения пор по размерам и функция скорости уменьшения пор будет изменяться как по диаметру поры  $j$ , так и по времени  $n$ . Приведем аппроксимацию обезразмеренного уравнения изменения пористости порошковой прессовки с помощью разностной схемы «Z-схема» (3.40). Рекуррентное соотношение для уравнения (3.40) записано в (3.41). Вычисление значений крайних левых узлов разностной сетки производим по разностной схеме «Подкова» (3.42). Рекуррентное соотношение для схемы «Подкова» (3.43).

Для проведения расчетов по рекуррентным соотношениям (3.41) и (3.43) сделаем предварительный расчет скорости уменьшения поры, используя уравнения (3.28, 3.52, 3.54). Для шага по времени  $n$  и пор диаметра  $j$  имеем следующую систему безразмерных уравнений для первой стадии

$$\begin{cases} \eta_{1j}^n = k_{1j}^n \left( \frac{\Delta T'}{\Delta t'} \right)^{m_1} \\ k_{1j}^n = a_1 + b_1 \sqrt{l_j^3} + c_1 T^m \\ a_1 = a_{10} + b_{10} V_{CNT} + c_{10} V_{CNT}^2 \end{cases} \quad (3.55)$$

Для шага по времени  $n$  и пор диаметра  $j$  имеем следующую систему безразмерных уравнений для второй стадии:

$$\begin{cases} \eta_{2j}^n = k_{2j}^n \cdot \left( \frac{T'_{тек} - T'_{усадки}}{\Delta t'} \right)^{n_2} \\ k_{2j}^n = a_2 + b_2 \sqrt{l_j^3} + c_2 T^m \\ a_2 = a_{20} + b_{20} V_{CNT} + c_{20} V_{CNT}^2 \end{cases} \quad (3.56)$$

Для расчета величин  $\eta_{1j-1}^n, \eta_{1j+1}^n$  используем значения диаметра пор  $l_{j-1}=l_j-\Delta l, l_{j+1}=l_j+\Delta l$ . Расчет  $\eta_{1j-1}^{n+1}, \eta_{1j}^{n+1}, \eta_{1j+1}^{n+1}$  производим, используя в системе уравнений (3.55) температуру в камере печи как  $T^{n+1}=T^n+\Delta T$ .

Для расчета величин  $\eta_{2j-1}^n, \eta_{2j+1}^n$  используем значения диаметра пор  $l_{j-1}=l_j-\Delta l, l_{j+1}=l_j+\Delta l$ . Расчет  $\eta_{2j-1}^{n+1}, \eta_{2j}^{n+1}, \eta_{2j+1}^{n+1}$  производим, используя в системе уравнений (3.56).

### *Третья стадия искрового плазменного спекания*

Третья стадия консолидации композитного порошка методом искрового плазменного спекания заключается в проведении температурной выдержки образца. Данная стадия характеризуется поддержанием постоянной температуры в камере печи, а значит отсутствием изменения функции скорости уменьшения пор во времени. Учитывая этот факт, имеем следующее разложение дифференциального уравнения изменения пористости порошковой прессовки на равномерной разностной сетке по времени и диаметру поры (3.45). Рекуррентное соотношение для уравнения (3.45) записано в (3.46). Вычисление значений крайних

левых узлов разностной сетки производим по разностной схеме «Подкова» (3.47). Рекуррентное соотношение для схемы «Подкова» (3.48).

Расчет функции скорости изменения размера пор  $\eta$  для расчетов по рекуррентным соотношениям (3.46) и (3.48) производим один раз. Так как температура на стадии выдержки остается постоянной, то полученные значения функции будем использовать на всем протяжении третьей стадии спекания. Учитывая это, имеем следующую систему обезразмеренных уравнений для расчета скорости изменения размера пор на третьей стадии искрового плазменного спекания:

$$\begin{cases} \eta_{3j}^m = k_{3j}^n \cdot (T'_{max} - T'_{усадки})^{n_3} \\ k_{3j}^n = a_3 + b_3 \sqrt{l_j^3} \\ a_3 = a_{30} + b_{30} V_{CNT} + V_{CNT}^2 \end{cases} \quad (3.57)$$

Для расчета величин  $\eta_{3j-1}$ ,  $\eta_{3j+1}$  используем значения диаметра пор  $l_{j-1} = l_j - \Delta l$ ,  $l_{j+1} = l_j + \Delta l$ .

Схема, иллюстрирующая алгоритм расчета значений функции распределения пор по размерам для процесса искрового плазменного спекания, представлена на рисунке 3.5.

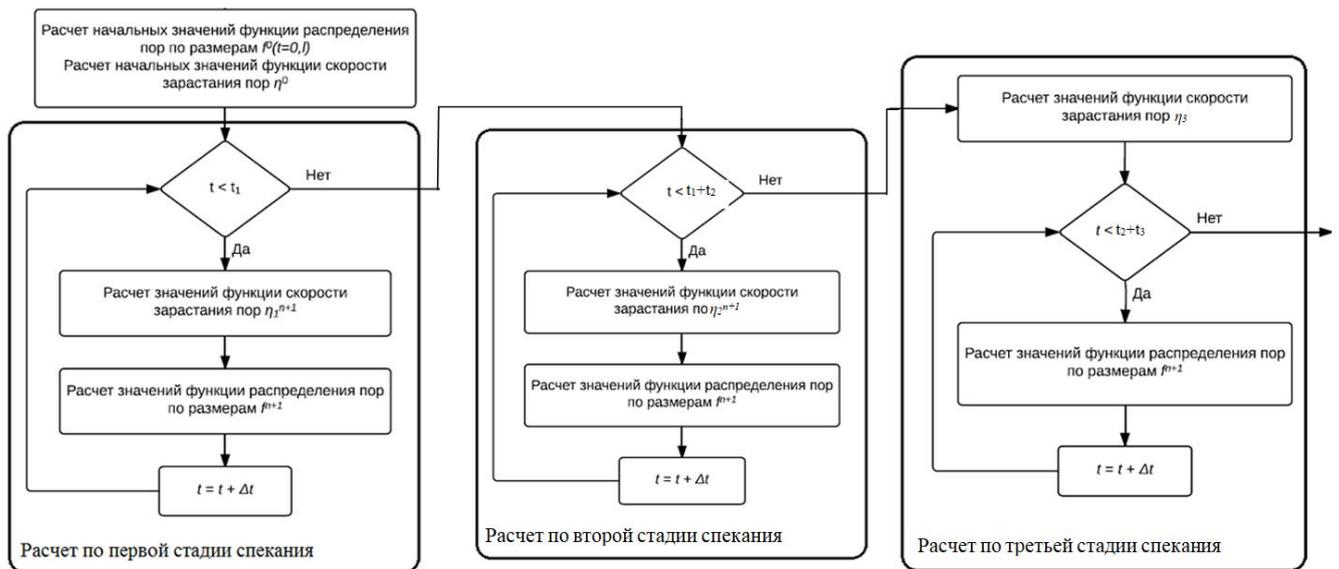


Рисунок 3.5 – Алгоритм последовательности расчета функции распределения на протяжении 1, 2 и 3 стадий искрового плазменного спекания

Для определения начального условия рассмотрим характеристику начального состояния порошковой прессовки перед искровым плазменным спеканием (таблица 3.1).

Таблица 3.1 – Характеристика начального состояния порошковой прессовки композита SiC-УНТ перед искровым плазменным спеканием

УНТ, %	Масса, г	Объем твердой фазы, см <sup>3</sup>	Пористость, %
1	7,5	2,26	87,2
2	7,5	2,28	84,8
3	7,5	2,30	82,7

На рисунке 3.6 представлен характерный вид функции распределения диаметров пор по размерам в начальный момент времени.

Начальное распределение пор для каждого образца определялось из следующих условий:

- характер начального распределения пор  $f^{\theta}(l)$  подчиняется закону нормального распределения;
- математическое ожидание (наиболее вероятный размер поры) соответствует 2,5 мкм ( $2,5 \cdot 10^{-4}$  м);
- пористость для заданного начального распределения равна соответствующему исходному значению пористости из таблицы 3.6.

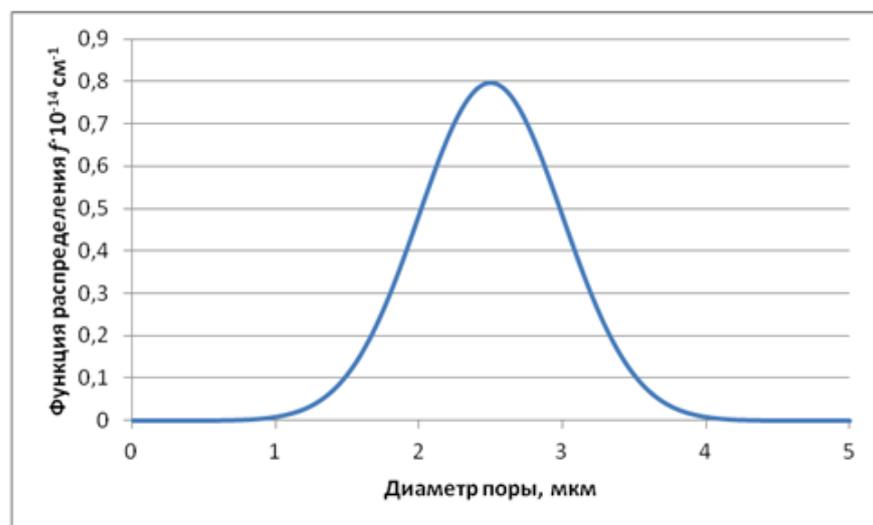


Рисунок 3.6 – Характерный вид функции распределения пор по размерам в начальный момент времени

### 3.6 Математическая модель искрового плазменного спекания композитов SiC-B

Математическая модель искрового плазменного спекания композитов SiC-B состоит из уравнений: уравнение баланса числа пор по размерам (3.51), начальное условие (3.32) граничное условие (3.33); уравнение баланса числа кристаллов (в композите) по размерам (3.23), начальное условие  $\varphi(t = t_1, l) = \varphi^0(l)$ , граничное условие  $\varphi(t, l = l_0) = 0$ , где  $\varphi(t, l)$  – плотность функции распределения зерен по размерам,  $t_1$  – время процесса спекания,  $l$  – размер зерна (диаметр),  $l_0$  – размер меньший минимального размера зерна.

Скорость роста зерна:

$$\rho = \frac{dl}{dt}$$

Рассматривается двухстадийный процесс спекания. На 1 стадии скорость изменения поры определяется по (3.28),  $k_1$  (3.52),

$$a_1 = a_{10} + b_{10}C_B + c_{10}C_B^2, \quad (3.58)$$

где  $C_B$  – концентрация добавки бора, масс.%.

На второй стадии скорость изменения поры определяется по (3.30),  $k_2$  (3.53),

$$a_2 = a_{20} + b_{20}C_B + c_{20}C_B^2, \quad (3.59)$$

Скорость роста зерен имеет вид

$$\beta = L(T - T_{yc})^{m_3} \quad (3.60)$$

$$L = L_0(p_0 + p_1\varepsilon + p_2C_B) \quad (3.61)$$

где  $\varepsilon$  - пористость,  $T_{yc}$  для композита SiC-B – 1500 °С.

Таким образом на процесс залечивания поры влияет тем нагрева, температура спекания, размер поры, концентрация бора; на скорость роста кристалла влияет также движущая сила процесса (разность температур), концентрация бора, пористость композита.

Также, как и в 3.3 и 3.4 приведем систему уравнений к безразмерному виду. Для решения уравнения (3.51) рассматривается абсолютно устойчивая разностная неявная схема с порядком аппроксимации  $O(\Delta t^2, \Delta l^2)$ , представленная в 3.4.

Для решения уравнения (3.23) используется абсолютно устойчивая схема разностной аппроксимации – «зеркальная Z-схема». Разностная схема имеет вид:

$$\frac{\varphi_j^{n+1} - \varphi_j^n}{\Delta t} + \frac{1}{2} \left( \frac{\varphi_j^{n+1} \beta_j^{n+1} - \varphi_{j-1}^{n+1} \beta_{j-1}^{n+1}}{\Delta l} + \frac{\varphi_{j+1}^n \beta_{j+1}^n - \varphi_j^n \beta_j^n}{\Delta l} \right) = 0 \quad (3.62)$$

где  $\Delta t$  – шаг по времени,  $\Delta l$  – шаг по координате (размеру зерна), индекс  $n$  отвечает за шаг по времени, индекс  $j$  – за шаг по координате. Разностная схема является неявной и в силу ее абсолютной устойчивости на ее решении не сказывается величина отношения  $\Delta t/\Delta l$ .

Неявная разностная схема «зеркальная Z-схема» аппроксимирует исходную модельную задачу со вторым порядком аппроксимации по времени и вторым порядком аппроксимации по координате:  $O(\Delta t^2, \Delta l^2)$ .

Сеточный шаблон абсолютно устойчивой разностной схемы «Z-схема» представлен на рисунке 3.7.

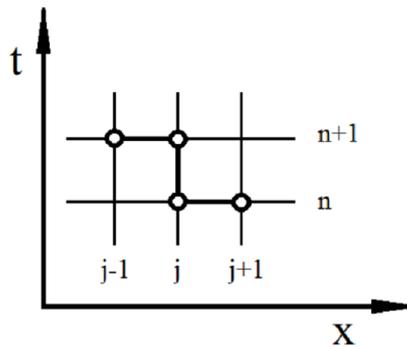


Рисунок 3.7 – Сеточный шаблон абсолютно устойчивой разностной схемы «Z-схема» со вторым порядком аппроксимации по времени и размеру зерна

Рекуррентное соотношение для уравнения (3.23):

$$\varphi_j^{n+1} = \frac{\frac{\Delta t}{2\Delta l} \left( \frac{\varphi_{j-1}^{n+1} \beta_{j-1}^{n+1} - \varphi_{j+1}^n \beta_{j+1}^n + \varphi_j^n \beta_j^n}{\Delta l} \right) + \varphi_j^n}{1 + \frac{\beta_j^{n+1}}{2\Delta l}} \quad (3.63)$$

Вычисление значений крайних правых узлов разностной сетки производим по разностной схеме «Подкова»:

$$\frac{\varphi_j^{n+1} - \varphi_j^n}{\Delta t} + \frac{1}{2} \left( \frac{\varphi_j^{n+1} \beta_j^{n+1} - \varphi_{j-1}^{n+1} \beta_{j-1}^{n+1}}{\Delta l} + \frac{\varphi_j^n \beta_j^n - \varphi_{j-1}^n \beta_{j-1}^n}{\Delta l} \right) = 0 \quad (3.64)$$

Рекуррентное соотношение для схемы «Подкова»:

$$\varphi_j^{n+1} = \frac{\frac{\Delta t}{2\Delta l} \left( \frac{\varphi_j^{n+1} \beta_j^{n+1} - \varphi_{j-1}^n \beta_{j-1}^n + \varphi_j^n \beta_j^n}{\Delta l} \right) + \varphi_j^n}{1 + \frac{\beta_j^{n+1}}{2\Delta l}} \quad (3.65)$$

В таблице 3.2 представим характеристику начального состояния прессовки.

Таблица 3.2 – Характеристика начального состояния порошковой прессовки композита SiC –В перед искровым плазменным спеканием

Содержание добавки бора, %	Масса, г	Объем твердой фазы, см <sup>3</sup>	Пористость, %
3	6,5	1,413361	52,00
6		1,425043	50,59
8		1,432938	49,65
9		1,436919	49,18
10		1,440922	48,71
12		1,448995	47,76
14		1,457161	46,82
15		1,461276	46,35

На основании знания значений начальной пористости определим начальное условие для уравнения (3.51).

Начальное распределение пор для каждого образца определялось из следующих условий:

- характер начального распределения пор  $f^0(l)$  подчиняется закону нормального распределения;
- пористость для заданного начального распределения равна соответствующему исходному значению пористости из таблицы 4.2.

### Выводы по главе 3

На основе методов механики гетерогенных сред и термодинамики необратимых процессов получена обобщенная математическая модель искрового

плазменного спекания керамоматричных композитов на основе кислородных и бескислородных матриц. Обобщенная математическая модель содержит уравнение изменения плотности распределения пор по размерам за счет механизмов «залечивания» поры и коалесценции пор, а также содержит уравнение плотности распределения зерен по размерам в композите, учитывающее явление рекристаллизации.

Разработаны разностные абсолютно устойчивые схемы со 2-ым порядком аппроксимации и по времени, и по размеру для решения уравнений обобщенной математической модели.

Для искрового плазменного спекания композитов на основе кислородных и бескислородных матриц получена математическая модель процесса спекания.

Разработаны разностные абсолютно устойчивые схемы со 2-ым порядком аппроксимации по времени и размеру. Для каждой из стадий процессов искрового плазменного спекания определены соотношения для скоростей уменьшения пор по размерам, скорости изменения зерна.

Определены движущие силы и записаны феноменологические коэффициенты как функциональные зависимости от параметров процесса, структурных параметров композита.

Проведено обезразмеривание уравнений. Разработаны алгоритмы решения разностных схем, аппроксимирующих исходные уравнения математических моделей. Приведен алгоритм поиска параметров для определения мощности на измельчение для получения частиц, устойчивых к дроблению.

## Глава 4. Результаты моделирования и оптимизация стадий получения композитов на основе бескислородных и кислородных матриц

### 4.1 Определение параметров зависимости для измельчения карбида кремния и результаты оптимизации

Размер частиц, устойчивый к дроблению [153]

$$d = \left( \frac{6\Sigma_i}{\rho^0} \right)^{3/5} \frac{1}{\varepsilon^{2/5}} \quad (4.1)$$

Для этого требуется знать следующие значения: поверхностную энергию измельчаемого материала ( $\Sigma_i$ ), его плотность ( $\rho^0$ ) и мощность на перемешивание ( $\varepsilon$ ), которая определяется условиями измельчениями.

Мощность на перемешивание представляется регрессионной зависимостью, которая имеет следующий вид:

$$\varepsilon = b_0 + b_1 x_1 + b_{11} x_1^2 + b_2 x_2 + b_{22} x_2^2; \quad (4.2)$$

В указанной выше формуле присутствует пять неизвестных коэффициентов ( $b_0, b_1, b_{11}, b_2, b_{22}$ ), которые определяются с помощью экспериментальных данных. Также в формуле присутствуют параметры дробления: количество оборотов ( $x_1$ ) и плотность мелющих тел ( $x_2$ ):

$$x_1 = \frac{n_{\text{оборотов}}}{n_0}; \quad x_2 = \frac{\rho_{\text{мел.тел.}}}{\rho_0}; \quad (4.3)$$

где  $n_0 = 100$  об/мин,  $\rho_0 = 1000$  кг/м<sup>3</sup>;

В работе [154] рассматривается измельчение карбида кремния при добавлении трех разных поверхностно активных веществ, а также при сухом помоле. Каждая добавка по-своему влияет на значение поверхностной энергии карбида кремния. В качестве добавок использовались: изопропиловый спирт, этиловый спирт и 10% раствор поливинилпирролидона (ПВП). Последним условием проведения эксперимента являлся сухой помол. Значение поверхностной энергии в каждом взятом случае описывается своим соотношением (4.4-4.7), где  $\Sigma_1, \Sigma_2, \Sigma_3$  и  $\Sigma_4$  – поверхностные энергии при добавлении изопропилового спирта, этилового спирта, ПВП и при сухом помоле соответственно:

$$\Sigma_1 = \Sigma_0 + p_1 \quad (4.4)$$

$$\Sigma_2 = \Sigma_0 + p_2 \quad (4.5)$$

$$\Sigma_3 = \Sigma_0 + x_3 p_3 + x_3^2 p_{33} \quad (4.6)$$

$$\Sigma_4 = \Sigma_0 \quad (4.7)$$

где  $x_3$  – переменная, зависящая от количества ПВП:

$$x_3 = \frac{m_{\text{пав}}}{m_0} \quad (4.8)$$

где  $m_0 = 0,001$  г при пересчете на сухое вещество.

В данных формулах присутствуют параметры  $p_i$ , которые описывают влияние добавки на значение поверхностной энергии.

Таким образом для определения размера, устойчивого к дроблению, сначала нужно определить девять неизвестных переменных  $b_0, b_1, b_{11}, b_2, b_{22}, p_1, p_2, p_3, p_{33}$ .

#### *Подбор параметров при помощи алгоритма гравитационного поиска*

Нахождение параметров методом сканирования затруднительно в связи с необходимостью применять большие вычислительные мощности. Стандартные методы поиска также не способны дать удовлетворительный результат, поэтому было принято решение использовать один из известных популяционных алгоритмов – метод гравитационного поиска. Описание метода было представлено в разделе 3.1. Упрощенная блок-схема данного алгоритма представлена на рисунке 4.1.

Алгоритм поиска был реализован на языке C++ в среде разработки QtCreator. В качестве критерия минимизации рассматривался квадрат отклонений расчетных и экспериментальных данных по диаметру измельченных частиц (4.9).

$$\sum_{i=1}^N (d_{i,\text{расч.}} - d_{i,\text{эксп.}})^2 \rightarrow \min \quad (4.9)$$

Экспериментальные данные, которые были использованы для подбора неизвестных переменных представлены в таблицах 2.1-2.5. В расчете учитывается количество оборотов (параметр  $x_1$  в регрессионной зависимости мощности на перемешивание) и плотность шаров (параметр  $x_2$ ). Поверхностная энергия карбида кремния  $3.3646$  Дж/м<sup>2</sup> [239] и плотность  $3210$  кг/м<sup>3</sup>.

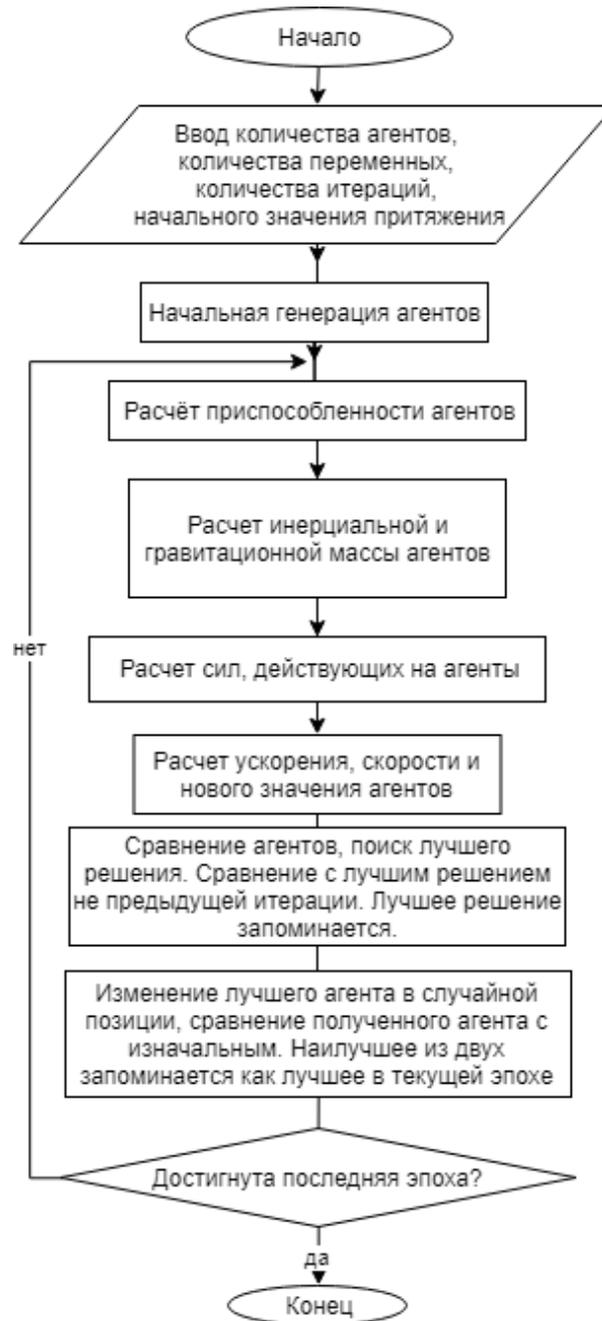


Рисунок 4.1 – Упрощенная блок-схема метода гравитационного поиска с модификацией

С помощью написанной программы совершен подбор неизвестных параметров. Подобранные по программе, неизвестные ранее коэффициенты представлены в таблице 4.1.

Таблица 4.1 – Коэффициенты, найденные при помощи алгоритма гравитационного поиска

$b_0$	$3,55189 \cdot 10^9 \text{ м}^2/\text{с}^3$
$b_1$	$5,21003 \cdot 10^9 \text{ м}^2/\text{с}^3$
$b_{11}$	$1,82714 \cdot 10^9 \text{ м}^2/\text{с}^3$
$b_2$	$3,34257 \cdot 10^8 \text{ м}^2/\text{с}^3$
$b_{22}$	$4,7798 \cdot 10^8 \text{ м}^2/\text{с}^3$
$p_1$	$-1,0574 \text{ Дж}/\text{м}^2$
$p_2$	$-0,6063 \text{ Дж}/\text{м}^2$
$p_3$	$-0,0019 \text{ Дж}/\text{м}^2$
$p_{33}$	$-0,1920 \text{ Дж}/\text{м}^2$

Коэффициенты, представленные в таблице 4.1, были подставлены в (4.4-4.5, 4.7), что позволило рассчитать поверхностные энергии и значение удельной мощности на перемешивание (таблица 4.2-4.8).

Таблица 4.2 - Значения поверхностной энергии при разных добавках

Добавка	Поверхностная энергия, Дж/м <sup>2</sup>
Изопропиловый спирт, $\Sigma_1$	2,3071
Этиловый спирт, $\Sigma_2$	2,7582
Сухой помол, $\Sigma_4$	3,3646

В таблице 4.2 не указано значение поверхностной энергии при добавлении ПВП, т.к. данный параметр зависит от количества добавляемого поверхностно активного вещества (таблица 4.6). В таблице 4.3 можно наблюдать зависимость поверхностной энергии от добавления раствора ПВП.

Таблица 4.3 - Значения поверхностной энергии при добавлении 10% раствора ПВП

Масса 10% раствора ПВП, г	0,02	0,03	0,04
Поверхностная энергия, Дж/м <sup>2</sup>	2,5924	1,63	0,2835

Из информации, представленной в таблицах 4.2-4.3, можно сделать вывод, что этиловый спирт меньше всего способен снижать поверхностную энергию карбида кремния. Добавление поливинилпирролидона позволяет снизить поверхностную энергию ниже 1 Дж/м<sup>2</sup>.

Для того, чтобы сделать выводы о качестве расчетов, вычисляем относительную ошибку для каждого случая по следующей формуле:

$$R_i = \frac{r_i^{\text{эксп}} - r_i^{\text{расчёт}}}{r_i^{\text{эксп}}} 100\% \quad (4.10)$$

Таблица 4.4 - Сравнение экспериментальных и расчетных данных. Добавка – изопропиловый спирт

№	Кол-во оборотов, об/мин	Плотность шаров, кг/м <sup>3</sup>	Средний размер, мкм	Среднее значение размера, мкм	Расчетный размер, мкм	Относительная ошибка, %
1	250	5680	2,147	2,283	2,0797	8,90
2	250	5680	2,419			
3	400	5680	1,236	1,513	1,7383	14,89
4	400	5680	1,790			

Таблица 4.5 - Сравнение экспериментальных и расчетных данных. Добавка – этиловый спирт

№	Кол-во оборотов, об/мин	Плотность шаров кг/м <sup>3</sup>	Средний размер, мкм	Среднее значение размера, мкм	Расчетный размер, мкм	Относительная ошибка, %
1	400	5680	2,012	1,9412	1,9349	0,322
2	400	5680	2,033			
3	400	5680	1,780			
4	400	5680	1,940			

Таблица 4.6 - Сравнение экспериментальных и расчетных данных. Добавка – поливинилпирролидон

№	Кол-во оборотов, об/мин	Плотность шаров кг/м <sup>3</sup>	Масса 10% раствора ПВП, г	Средний размер, мкм	Расчетный размер, мкм	Относительная ошибка, %
1	400	15770	0,01	1,5210	1,4600	4,01
2	400	15770	0,02	1,2870	1,2910	0,35
3	400	15770	0,03	0,9475	0,9773	3,15
4	400	15770	0,04	0,3510	0,3422	2,49

Таблица 4.7 - Сравнение экспериментальных и расчетных данных. Сухой помол

№	Кол-во оборотов, об/мин	Плотность шаров кг/м <sup>3</sup>	Средний размер, мкм	Среднее значение размера, мкм	Расчетный размер, мкм	Относительная ошибка, %
1	400	5680	2,338	2,375	2,1179	10,825
2	400	5680	2,411			
3	400	15770	1,788	1,514	1,5096	0,28
4	400	15770	1,514			
5	400	15770	1,702			
6	400	15770	1,188			
7	400	15770	1,380			

Подобранные параметры позволили получить адекватные расчетные значения размеров частиц, устойчивых к дроблению, которые близки к экспериментальным данным. Результаты расчетов показали, что использование шаров из WC значительно лучше, чем для ZrO<sub>2</sub>.

Модифицированный метод гравитационного позволил повысить точность расчета и компенсировать один из минусов оригинального алгоритма. Метод с дополнительной модификацией (мутацией) способен выйти из локального минимума, если в процессе своей работы все агенты «свалились» в него. Программный модуль использует многопоточные расчеты с использованием стандарта OpenMP. Многопоточность позволяет сократить время расчета модуля,

тем самым решить вторую проблему данного метода – длительное физическое время расчета в обычных условиях.

#### *Оптимизация процесса измельчения*

На основе подобранных параметров написан пользовательский модуль на языке C++, позволяющий находить размеры, устойчивые к дроблению при различных параметрах измельчения.

С помощью этого модуля рассчитанные размеры при разных настройках, в том числе тех, которые не представлены в экспериментальной части (Таблица 4.8-4.13).

Таблица 4.8 - Устойчивый к дроблению размер при разном количестве оборотов при добавлении изопропилового спирта и мелющих тел из  $ZrO_2$

№	Кол-во оборотов, об/мин	Плотность шаров кг/м <sup>3</sup>	Расчетный размер, мкм
1	200	5680	2,2175
2	250	5680	2,0797
3	300	5680	1,9542
4	350	5680	1,8407
5	400	5680	1,7383
6	450	5680	1,6460
7	500	5680	1.5626

Увеличение числа оборотов до 500 об/мин. позволит получить размер частиц ~ 1,56 мкм.

Таблица 4.9 - Устойчивый к дроблению размер при разном количестве оборотов при добавлении изопропилового спирта и мелющих тел из WC

№	Кол-во оборотов, об/мин	Плотность шаров кг/м <sup>3</sup>	Расчетный размер, мкм
1	200	15770	1,3045
2	250	15770	1,2811
3	300	15770	1,2563
4	350	15770	1,2304
5	400	15770	1,2038
6	450	15770	1,1768
7	500	15770	1,1497

Увеличение числа оборотов до 500 об/мин. позволит получить размер частиц карбида кремния ~ 1,15 мкм.

Таблица 4.10 - Устойчивый к дроблению размер при разном количестве оборотов при добавлении этилового спирта и мелющих тел из  $ZrO_2$

№	Кол-во оборотов, об/мин	Плотность шаров кг/м <sup>3</sup>	Расчетный размер, мкм
1	200	5680	2,4683
2	250	5680	2,3149
3	300	5680	2,1752
4	350	5680	2,0489
5	400	5680	1,9349
6	450	5680	1,8322
7	500	5680	1,7394

Увеличение числа оборотов до 500 об/мин. позволит получить размер частиц карбида кремния ~ 1,74 мкм.

Таблица 4.11 - Устойчивый к дроблению размер при разном количестве оборотов при добавлении этилового спирта и мелющих тел из WC

№	Кол-во оборотов, об/мин	Плотность шаров кг/м <sup>3</sup>	Расчетный размер, мкм
1	200	15770	1,4520
2	250	15770	1,4261
3	300	15770	1,3984
4	350	15770	1,3696
5	400	15770	1,340
6	450	15770	1,3099
7	500	15770	1,2797

Увеличение числа оборотов до 500 об/мин. позволит получить размер частиц карбида кремния ~ 1,3 мкм.

Таблица 4.12 - Устойчивый к дроблению размер при разном количестве оборотов при добавлении сухого помола и мелющих тел из WC

№	Кол-во оборотов, об/мин	Плотность шаров кг/м <sup>3</sup>	Расчетный размер, мкм
1	200	15770	1,6359
2	250	15770	1,6066
3	300	15770	1,5755
4	350	15770	1,5430
5	400	15770	1,5096
6	450	15770	1,4758
7	500	15770	1,4418

Увеличение числа оборотов до 500 об/мин. позволит получить размер частиц карбида кремния ~ 1,4 мкм.

Таблица 4.13 - Устойчивый к дроблению размер при разном количестве оборотов при добавлении 10% раствора ПВП (0,04 г) и мелющих тел из WC

№	Кол-во оборотов, об/мин	Плотность шаров кг/м <sup>3</sup>	Расчетный размер, мкм
1	200	15770	0,3708
2	250	15770	0,3642
3	300	15770	0,3571
4	350	15770	0,3498
5	400	15770	0,3422
6	450	15770	0,3345
7	500	15770	0,3268

Увеличение числа оборотов до 500 об/мин. позволит получить размер частиц карбида кремния ~ 0,33 мкм.

Полученные расчетные данные говорят нам о том, что наилучшим режимом измельчения является использование шаров из карбида вольфрама с добавлением раствора поливинилпирролидона. Как было ранее определено (таблица 4.7), наибольшее влияние на поверхностную энергию оказывает 0.04 г. 10% раствора ПВП. Среди спиртов лучшие показатели показывает изопропиловый спирт. При

этом ни один из спиртов не позволяет достигнуть размеров меньше одного микрона. При этом раствор ПВП даже при меньших оборотах позволяет получить размер около 0,4 микрона. Шары из карбида вольфрама показывают лучшие результаты при измельчении, вне зависимости от наличия добавки.

Таким образом, созданы таблицы 4.8-4.13, в которых представлены достоверные значения размеров частиц карбида кремния, которые возможно получить в процессе измельчения при различных добавках (изопропиловый и этиловый спирты, раствор ПВП, сухой помол), различных мелющих шарах (из WC и ZrO<sub>2</sub>), различных оборотах вращения планетарного диска (200, 250, 300, 350, 400, 450, 500). То есть фактически создана база данных по измельчаемому размеру частиц карбида кремния на планетарной мельнице, а также показана возможность получения частиц карбида кремния размером 0,33 мкм.

## **4.2 Результаты расчета и оптимизации стадии искрового плазменного спекания композита Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-УНТ**

### **4.2.1 Определение кинетических параметров**

Для решения уравнения баланса числа пор по размерам (3.51) была модернизирована программа SPS Porosity (представленная в работе [234]).

Подбор кинетических параметров проходил в 2 этапа: аналитический подбор на основе модернизированной программы SPS Porosity, уточнение значений кинетических параметров с помощью генетического алгоритма. Следует отметить, что все уравнения и константы рассматривались в безразмерном виде.

При аналитическом подборе констант на вход программы подаются оценочные значения констант обеих стадий спекания. Анализировались значения выходных характеристик: конечные пористости образцов композитов, время выхода на конечную пористость, функция графика уменьшения пористости во времени. После определения оценочных значений кинетических констант происходило их уточнение на основе генетического алгоритма. Критерием определения кинетических параметров являлся минимум суммы относительных ошибок расчета конечной пористости композита

$$\gamma = \sum_{i=1}^N \left| \frac{\varepsilon_i^{\text{эксп}} - \varepsilon_i^{\text{расч}}}{\varepsilon_i^{\text{эксп}}} \right| \quad (4.11)$$

где  $\gamma$  – суммарное значение относительных ошибок математической модели по всем образцам,  $\varepsilon_i^{\text{эксп}}$ ,  $\varepsilon_i^{\text{расч}}$  – экспериментальное и расчетное значение пористости  $i$ -го образца.  $N$  – количество образцов.

Для подбора использовались режимы экспериментов (1, 2, 3, 4, 5, 7), представленные в таблице 2.9 раздела 2.2.

Проверка адекватности математической модели изменения пористости композита  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 (\text{Y}_2\text{O}_3) + 1\% \text{ УНТ}$  проводилась на эксперименте под номером 6 из таблицы 2.9, который не вошел в выборку для определения кинетических параметров.

Образец 6. Темп нагрева  $542 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин.}$ , температура спекания  $1650 \text{ }^\circ\text{C}$ , время нагрева 3 мин., время выдержки 6 мин. Значение пористости: экспериментальное значение пористости – 0,1; расчетное – 0,109.

Относительная ошибка

$$\left( \frac{0,109 - 0,1}{0,1} \right) 100\% = 9\%$$

составляет 9 %. Укладывается в погрешность измерения пористости.

Значения определенных кинетических констант для первой и второй стадий искрового плазменного спекания композита  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 (\text{Y}_2\text{O}_3) + 1\% \text{ УНТ}$  представлены в таблице 4.14

Таблица 4.14 – Значения кинетических констант первой и второй стадий спекания композита  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 (\text{Y}_2\text{O}_3) + 1\% \text{ УНТ}$

Первая стадия искрового плазменного спекания		Вторая стадия искрового плазменного спекания	
Константа	Значение	Константа	Значение
$a_1$	$0,95 \cdot 10^{-3}$	$a_2$	$4,8 \cdot 10^{-2}$
$b_1$	$5,46 \cdot 10^{-3}$	$b_2$	$12,6 \cdot 10^{-2}$
$c_1$	$9,23 \cdot 10^{-3}$	$m_2$	2,55
$m_1$	1,8		

В таблице 4.15 представлены значения результатов расчета конечной пористости композита  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 (\text{Y}_2\text{O}_3) + 1 \% \text{УНТ}$  и сравнение с экспериментальными данными.

Таблица 4.15 – Значения пористости композита  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 (\text{Y}_2\text{O}_3) + 1 \% \text{УНТ}$ , полученные в результате расчета и в экспериментальных исследованиях

№	Темп нагрева, °С/мин.	Температура нагрева, °С	Время выдержки, мин.	Значения пористости, %	
				Экспериментальные	Расчетные
1	525	1600	5	1,7	1,85
2	525	1600	10	0,6	0,11
3	525	1600	7	0,2	0,23
4	542	1650	3	1,5	1,57
5	542	1650	5	1,2	1,24
6	542	1650	7	0,1	0,109
7	542	1650	9	0,3	0,0895

Средняя относительная ошибка по определению конечной пористости композита  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 (\text{Y}_2\text{O}_3) + 1 \% \text{УНТ}$  (без учета композита время выдержки, которого при спекании 10 мин.) составляет менее 10 %. Наибольшая ошибка в определении пористости у образца композита с режимами спекания (образец № 2, см. таблицу 2.9): темп нагрева 525 °С/мин., температура нагрева 1600 °С, время выдержки 10 мин.

Образец композита под номером 3 (см. таблицу 2.9) при тех же условиях, но меньшем времени выдержки и 7 минут имеет пористость меньшую, чем образец № 2.

Скорее всего в образце № 2 при увеличении времени выдержки до 10 минут происходит явление рекристаллизации зерен, которые мы не учитывали в данный момент. Поэтому при формировании интервала для поиска режима для оптимизации ограничиваемся интервалом от 3 до 7 минут выдержки при спекании.

Ниже на рисунке 4.2 – 4.5 представлены результаты расчета изменения пористости во времени и распределения пор по размерам для ряда образцов, представленных в таблице 2.9.

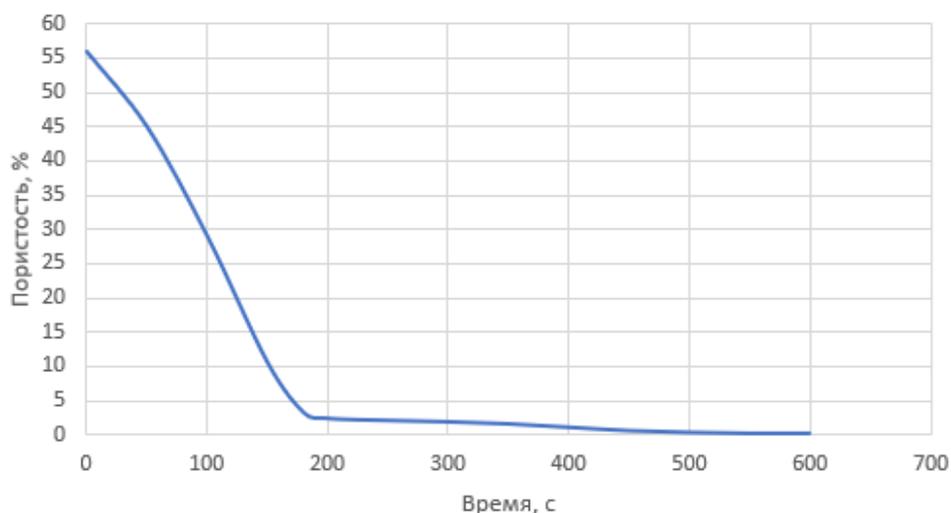


Рисунок 4.2 – Результаты расчетов изменения пористости композита  $Al_2O_3 - ZrO_2 (Y_2O_3) + 1\%$  УНТ (образец № 6: нагрев до  $1650\text{ }^\circ\text{C}$ , время выдержки – 7 мин)

Значения пористости после 1 и 2 стадий представлены в таблице 4.16.

Таблица 4.16 – Значения пористости после 1 и 2 стадий для образца № 6

	Значение до стадии спекания	Значение после 1 стадии спекания	Значение после 2 стадии спекания	
			Расчет	Эксперимент
Пористость, %	56	3,17	0,109	0,1

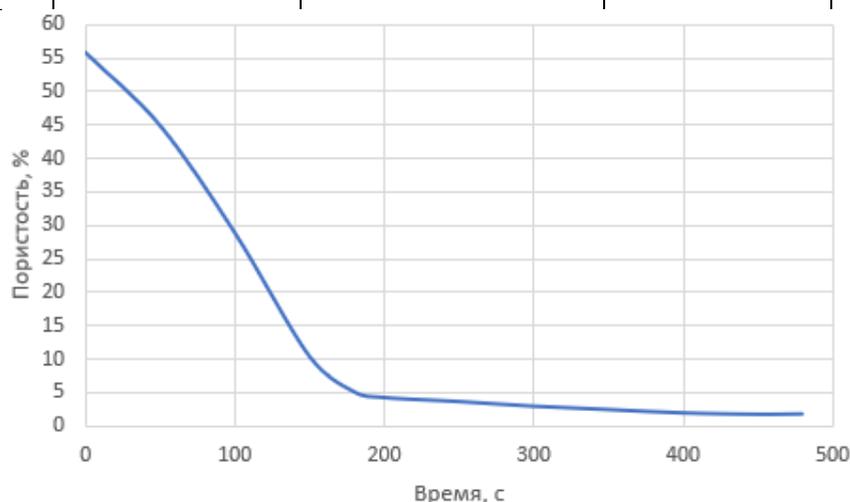


Рисунок 4.3 - Результаты расчетов изменения пористости композита  $Al_2O_3 - ZrO_2 (Y_2O_3) + 1\%$  УНТ (образец № 1: нагрев до  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ , время выдержки 5 мин)

Значения пористости после 1 и 2 стадий для образца № 1 представлены в таблице 4.17.

Таблица 4.17 - Значения пористости после 1 и 2 стадий для образца № 1

	Значение до стадии спекания	Значение после 1 стадии спекания	Значение после 2 стадии спекания	
			Расчет	Эксперимент
Пористость, %	55,89	5,16	1,85	1,7

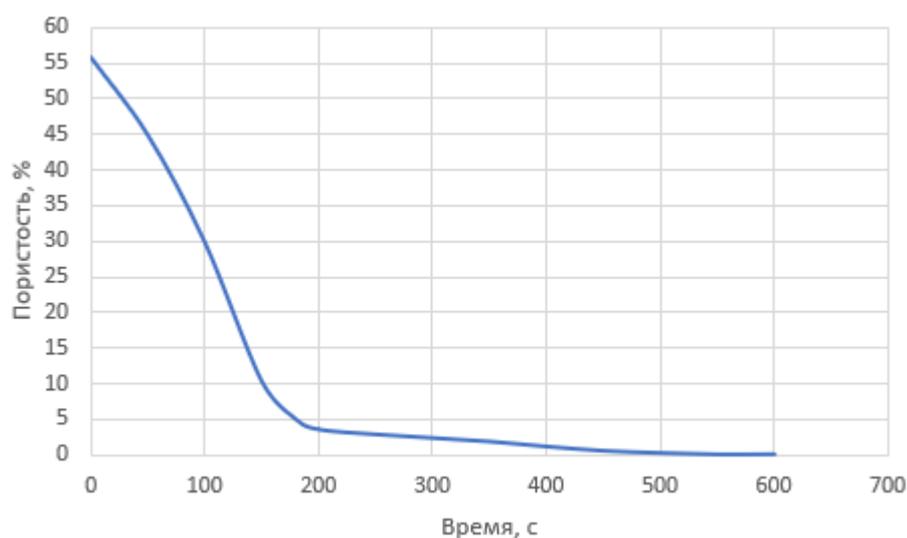


Рисунок 4.4 - Результаты расчетов изменения пористости композита  $Al_2O_3 - ZrO_2 (Y_2O_3) + 1\%$  УНТ (образец № 3: нагрев до  $1600\text{ }^\circ\text{C}$ , время выдержки 7 мин)

Значения пористости после 1 и 2 стадий для образца № 3 представлены в таблице 4.18.

Таблица 4.18 - Значения пористости после 1 и 2 стадий для образца № 3

	Значение до стадии спекания	Значение после 1 стадии спекания	Значение после 2 стадии спекания	
			Расчет	Эксперимент
Пористость, %	55,88	5,14	0,2	0,23

На рисунке 4.5 представлены функции плотности распределения пор по размерам до спекания, после 1 стадии спекания, после 2 стадии спекания.

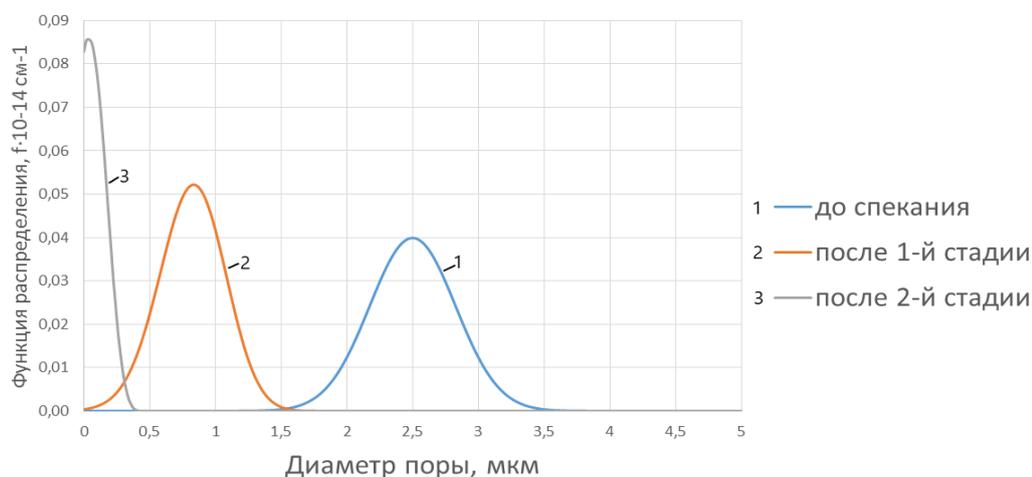


Рисунок 4.5 – Функция плотности распределения пор по размерам для образца № 6 композита  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 (\text{Y}_2\text{O}_3) + 1 \%$  УНТ в ходе процесса спекания: 1 - до спекания, 2 - после 1-ой стадии спекания, 3 - после 2-ой стадии спекания

Из рисунка 4.2-4.5 видно, что основное изменение пористости происходит на 1-ой стадии спекания от 56 % до (3-5 %) в зависимости от темпа нагрева и температуры спекания. Так при более высоком темпе нагрева (542 °С/мин.) пористость достигает значения ~ 3 %, а при 525 °С/мин достигает значения ~ 5 %. На второй стадии фактически все определяет время выдержки и пористость уменьшается плавно с (3-5%) до [0,1-0,2%] в образцах № 3 и № 6.

Для оптимизации процесса спекания композита  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 (\text{Y}_2\text{O}_3) + 1 \%$  УНТ время нагрева оставили равным 3 минуты, рассматривали интервал температур спекания (1600-1650 °С) с шагом варьирования 10 °С. Время выдержки находилось в интервале (5-7 минут) с шагом варьирования 30 сек. Были проведены расчеты  $6 \cdot 5 = 30$  вариантов режимов спекания. Рассматривались результаты режимов, при которых значения расчетной конечной пористости  $\leq 0,2 \%$ . Режимы с температурой нагрева 1650 °С, временами выдержки 6,5; 7 минут обеспечивали значение конечной пористости 0,2 %.

Так как в результате экспериментальных исследований (см. таблица 2.9) было показано, что образец композита  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 (\text{Y}_2\text{O}_3) + 1 \%$  УНТ полученный

при времени нагрева 3 мин., с температурой спекания 1650 °С (темпом нагрева 542 °С/мин.), временем выдержки 7 мин. имеет высокие характеристики: прочность на изгиб > 900 МПа, коэффициент трещиностойкости > 7 МПа·м<sup>1/2</sup>, то оптимальным был выбран данный режим.

#### *Выводы по разделу 4.2*

1. Были определены кинетические параметры математической модели двухстадийного процесса искрового плазменного спекания.
2. Проведена проверка адекватности математической модели процесса спекания композита  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 (\text{Y}_2\text{O}_3) + 1\% \text{ УНТ}$ .
3. Проведены расчеты всех режимов, при которых проводились экспериментальные исследования процессов спекания композитов.
4. Для ряда режимов построены графические зависимости пористости во времени и функции плотности распределения пор по размерам.
5. Методом сканирования определены оптимальные режимы получения композита  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2 (\text{Y}_2\text{O}_3) + 1\% \text{ УНТ}$ , обеспечивающие пористость ~ 0,1 %.
6. Выбран режим: темп нагрева 542 °С, температура спекания 1650 °С, время нагрева 3 минуты, время выдержки 7 минут, обеспечивающий следующие характеристики: прочность на изгиб > 900 МПа, микротвердость 17,7 ГПа, коэффициент трещиностойкости > 7 МПа м<sup>1/2</sup>.

### **4.3 Результаты расчета стадии искрового плазменного спекания композита SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-УНТ**

#### **4.3.1 Определение кинетических параметров**

Определяемыми кинетическими параметрами для стадии 1 являются  $a_{10}$ ,  $b_{10}$ ,  $c_{10}$ ,  $b_1$ ,  $c_1$ ,  $m_1$ . Для стадии 2  $a_{20}$ ,  $b_{20}$ ,  $c_{20}$ ,  $b_2$ ,  $c_2$ ,  $m_2$ . Для стадии 3  $a_{30}$ ,  $b_{30}$ ,  $c_{30}$ ,  $b_3$ ,  $m_3$ .

В разделе 4.2 была представлена информация о модифицированной программе на основе программы SPS Porosity (представленная в работе [234]). Для

данного процесса спекания эта программа была модифицирована и на неё было получено свидетельство государственной регистрации программ ЭВМ [240] (представлено в приложение 1). Подбор кинетических констант также, как и в разделе 4.2 происходит в 2 этапа: на первом этапе идет «аналитический» подбор констант. Далее полученный лучший набор используется как начальное приближение, далее используется генетический алгоритм. Критерием является минимальное значение (4.11). Для поиска кинетических параметров из 16 режимов получения композита (см. таблицу 2.10), не рассматривались режимы с временами выдержки 7, 10 минут. Это связано с тем, что математическая модель, представленная в разделе 3.4 рассматривает изменение пористости только за счет механизма «залечивания» (уменьшения) поры не учитывает явления рекристаллизации зерен. А экспериментальным путем установлено, что рекристаллизация происходит в экспериментах с временем выдержки 7, 10 минут. То есть для поиска констант исключаются образцы в таблице 2.10 с номерами: 4, 7, 8, 10, 16. А также образец под номером 6, данные по пористости которого было взяты для проверки адекватности математической модели.

Значения найденных кинетических констант математической модели спекания композита SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-УНТ представлены в таблице 4.19.

Таблица 4.19 – Значения кинетических констант процесса искрового плазменного спекания порошка композита SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-УНТ

Первая стадия спекания (нагрев)		Вторая стадия спекания (нагрев)		Третья стадия спекания (выдержка)	
Константа	Значение	Константа	Значение	Константа	Значение
$a_{10}$	$1,41 \cdot 10^{-3}$	$a_{20}$	$1,29 \cdot 10^{-2}$	$a_{30}$	$0,59 \cdot 10^{-2}$
$b_{10}$	$-1,1 \cdot 10^{-3}$	$b_{20}$	$-2,05 \cdot 10^{-3}$	$b_{30}$	$-3,02 \cdot 10^{-2}$
$c_{10}$	$4,11 \cdot 10^{-3}$	$c_{20}$	$8,9 \cdot 10^{-2}$	$c_{30}$	$8,9 \cdot 10^{-2}$
$b_1$	$2,65 \cdot 10^{-3}$	$b_2$	$2,65 \cdot 10^{-2}$	$b_3$	$4,58 \cdot 10^{-2}$
$c_1$	$2,32 \cdot 10^{-3}$	$c_2$	$3,98 \cdot 10^{-2}$	$m_3$	0,5
$m_1$	1,8	$m_2$	1,8		

Проверка адекватности проводилась по данным пористости образца № 6 (см. таблица 2.10). Значения пористости при спекании композита при режиме: температура спекания 1700 °С, время выдержки 5 минут, концентрация углеродных нанотрубок 2 % равно 0,501. Расчетное значение составляет 0,541. Тогда относительная ошибка

$$\left( \frac{0,501 - 0,541}{0,501} \right) 100\% = 4\%$$

В таблице 4.20 представлены результаты сравнения экспериментальных и расчетных значений пористости образцов композита SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-УНТ при спекании.

Из таблицы 4.20 следует, что средняя ошибка на выборке, по которой производилось определение кинетических параметров не превышает 8%.

Таблица 4.20 – Экспериментальные и расчетные значения конечной пористости композитов SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-УНТ

№	УНТ, %	Температура спекания, °С	Время выдержки, мин	Пористость, %	
				Экспериментальное значение	Расчетное значение
1	1	1700	3	0,925	1,102
2	1	1700	5	0,663	0,683
3	1	1700	7	0,433	0,501
4	1	1700	10	0,700	0,408
5	2	1700	3	0,694	0,723
6	2	1700	5	0,501	0,531
7	2	1700	7	0,605	0,452
8	2	1700	10	0,690	0,401
9	3	1700	5	0,539	0,556
10	3	1700	10	0,690	0,456
11	1	1800	3	0,444	0,462
12	1	1800	5	0,387	0,394
13	1	1800	7	0,898	0,328
14	2	1800	3	0,399	0,422
15	2	1800	5	0,263	0,284
16	2	1800	7	0,615	0,212

Из таблицы 4.20 видно, что наибольшее расхождение по определению конечной пористости наблюдается для тех образцов, которые спекались с

временами выдержки 7 и 10 минут. То есть там, где происходили явления рекристаллизации зерен и коалесценция пор. Таким образом во всех режимах с различными температурами спекания, с разным содержанием углеродных нанотрубок при временах выдержки не более 7 минут не происходит явления коалесценции пор, а происходит явление «залечивания» (уменьшения) поры по размерам.

Ниже представлены графические зависимости (рисунки 4.6-4.13) изменения пористости и плотности распределения пор по размерам в ходе процесса спекания, полученные расчетным путем.

Композиционный материал SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-УНТ (2 % масс.). Режим спекания №2:

- нагрев до 1250 °С за 180 сек;
- нагрев от 1250 °С до 1700 °С за 180 сек;
- выдержка при температуре 1700 °С в течение 300 сек.

Таблица 4.21 – Значение пористости для всех стадий режима спекания №2

	Значение до спекания	Значение после 1 стадии спекания	Значение после 2 стадии спекания	Значение после 3 стадии спекания
Пористость, %	87,2	76,2	4,37	0,663

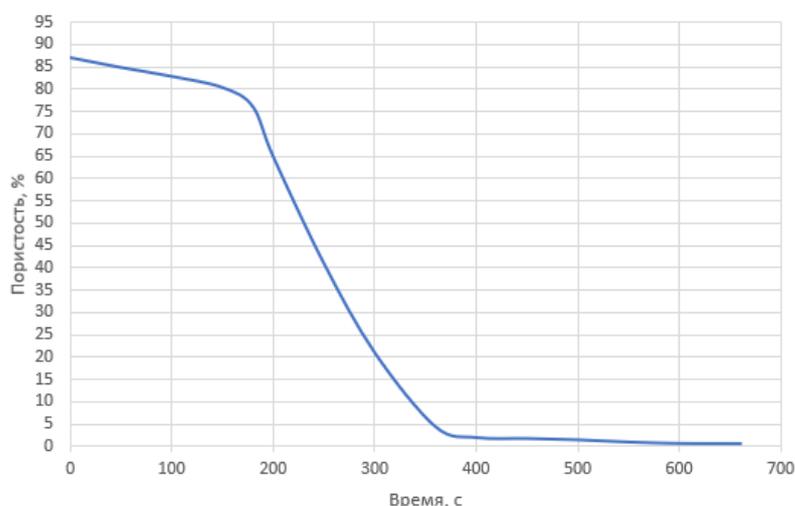


Рисунок 4.6 – Изменение пористости композитного порошка SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-УНТ при искровом плазменном спекании (Режим №2)

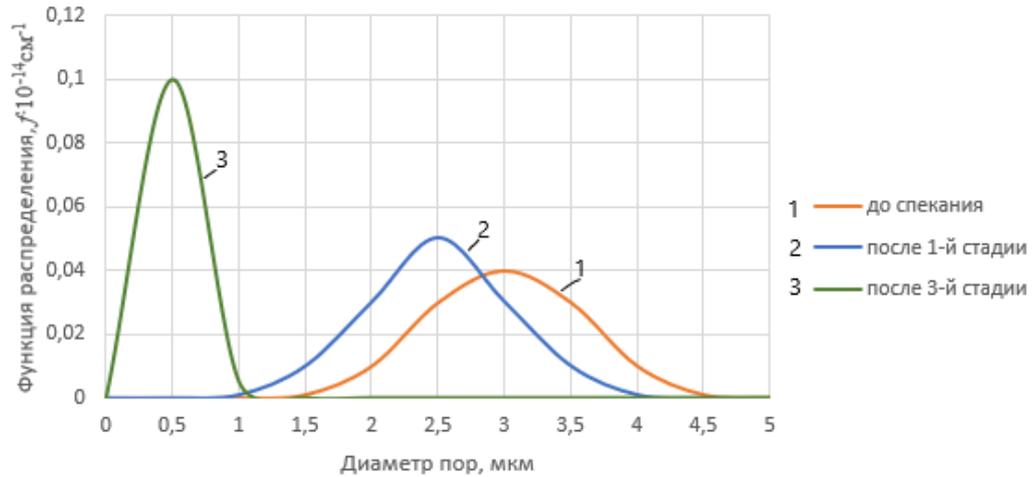


Рисунок 4.7 – Характер изменения вида функции распределения пор по размерам при расчетах изменения пористости композитного порошка SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-УНТ (1 %) в процессе искрового плазменного спекания (Режим №2): 1 – до спекания, 2 – после 1-й стадии, 3 – после 3-й стадии

Композиционный материал SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-УНТ (2 % масс.). Режим спекания № 6:

- нагрев до 1250 °С за 180 сек;
- нагрев от 1250 °С до 1700 °С за 180 сек;
- выдержка при температуре 1700 °С за время 300 сек.

Таблица 4.22 – Значение пористости для всех стадий режима спекания № 6

	Значение до спекания	Значение после 1 стадии спекания	Значение после 2 стадии спекания	Значение после 3 стадии спекания
Пористость, %	84,8	75,1	3,98	0,501

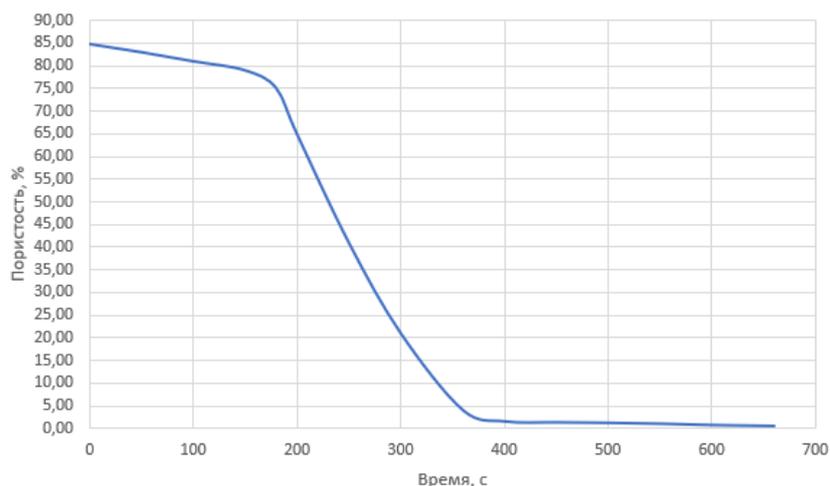


Рисунок 4.8 – Изменение пористости композитного порошка SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-УНТ (2 %) при искровом плазменном спекании (Режим № 6)

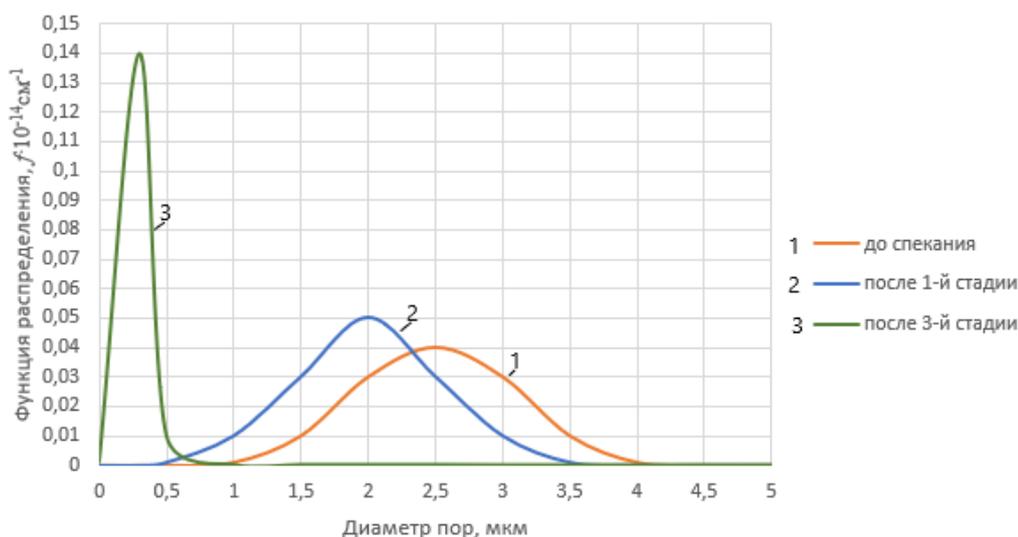


Рисунок 4.9 – Изменение плотности распределения пор по размерам при расчетах изменения пористости композитного порошка SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-УНТ (2 %) в процессе искрового плазменного спекания (Режим № 6): 1 – до спекания, 2 – после 1-й стадии, 3 – после 3-й спекания

Композиционный материал SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-УНТ (3 % масс.). Режим спекания № 9:

- нагрев до 1250 °С за 180 сек;
- нагрев от 1250 °С до 1700 °С за 180 сек;
- выдержка при температуре 1700 °С – 300 сек.

Таблица 4.23 – Значение пористости для всех стадий режима спекания № 9

	Значение до спекания	Значение после 1 стадии спекания	Значение после 2 стадии спекания	Значение после 3 стадии спекания
Пористость, %	82,7	73,0	4,17	0,539

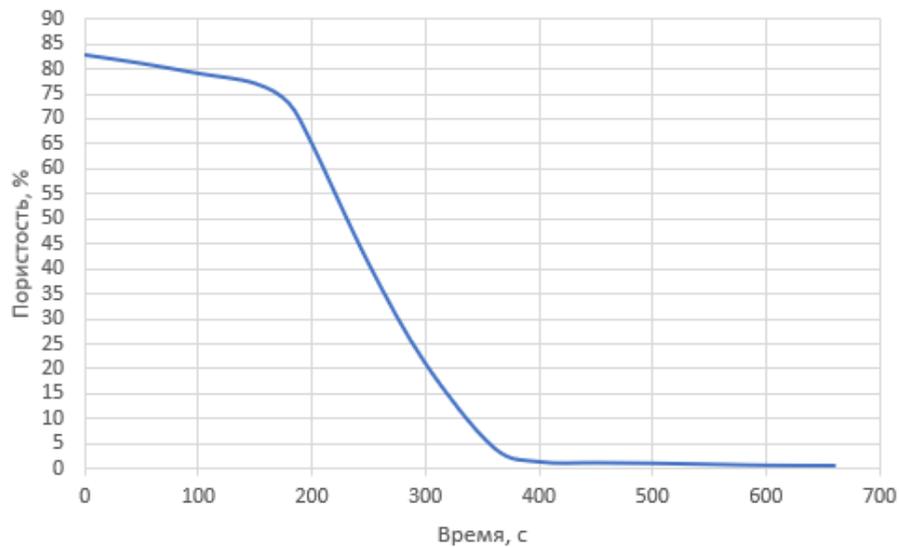


Рисунок 4.10 – Результаты расчетов изменения пористости композитного порошка  $\text{SiC-MgAl}_2\text{O}_4\text{-УНТ}$  (3 %) при искровом плазменном спекании (Режим № 9)

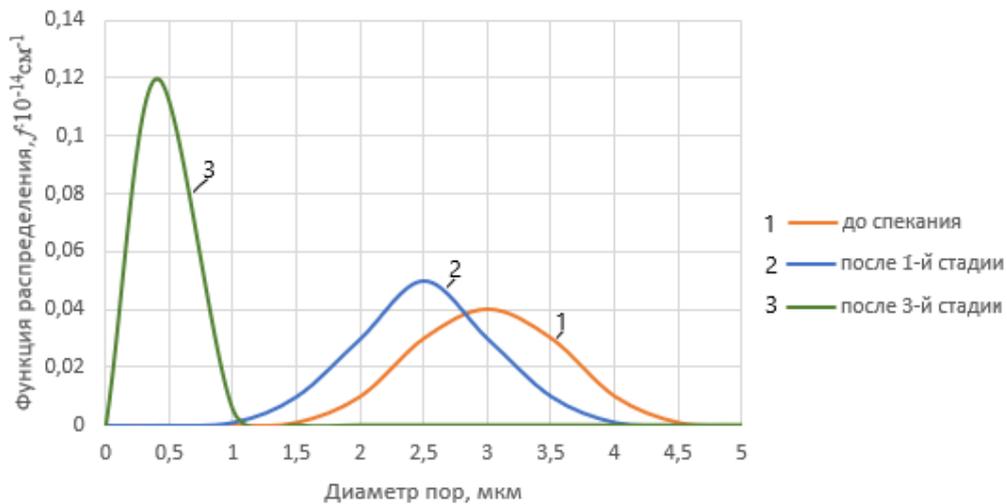


Рисунок 4.11 – Изменения плотности распределения пор по размерам при расчетах изменения пористости композитного порошка  $\text{SiC-MgAl}_2\text{O}_4\text{-УНТ}$  (3 %) в процессе искрового плазменного спекания (Режим №3): 1 – до спекания, 2 – после 1-й стадии, 3 – после 3-й спекания

Композиционный материал SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-УНТ (2 % масс.). Режим спекания № 15:

- нагрев до 1250 °С за 180 сек;
- нагрев от 1250 °С до 1800 °С за 180 сек;
- время выдержки при температуре 1800 °С – 300 сек.

Таблица 4.24 – Значение пористости для всех стадий режима спекания № 15

	Значение до спекания	Значение после 1 стадии спекания	Значение после 2 стадии спекания	Значение после 3 стадии спекания
Пористость, %	84,8	75,1	2,65	0,263

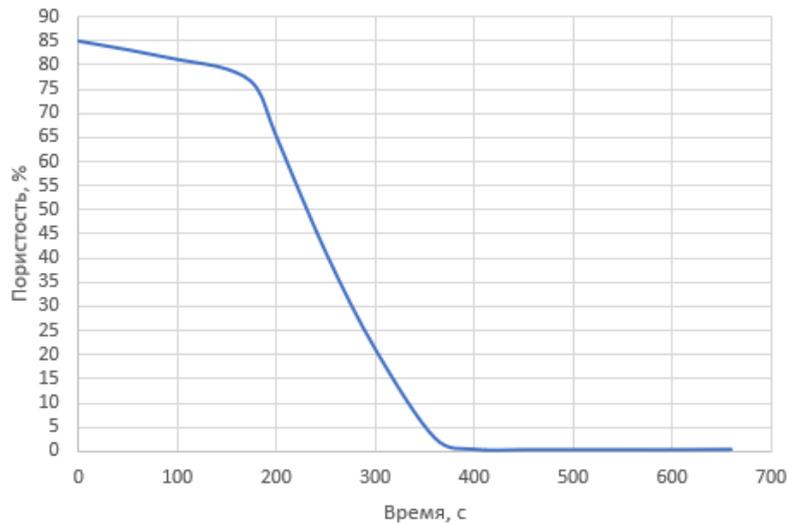


Рисунок 4.12 – Результаты расчетов изменения пористости композитного порошка SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-УНТ (2%) при искровом плазменном спекании (Режим №

15)

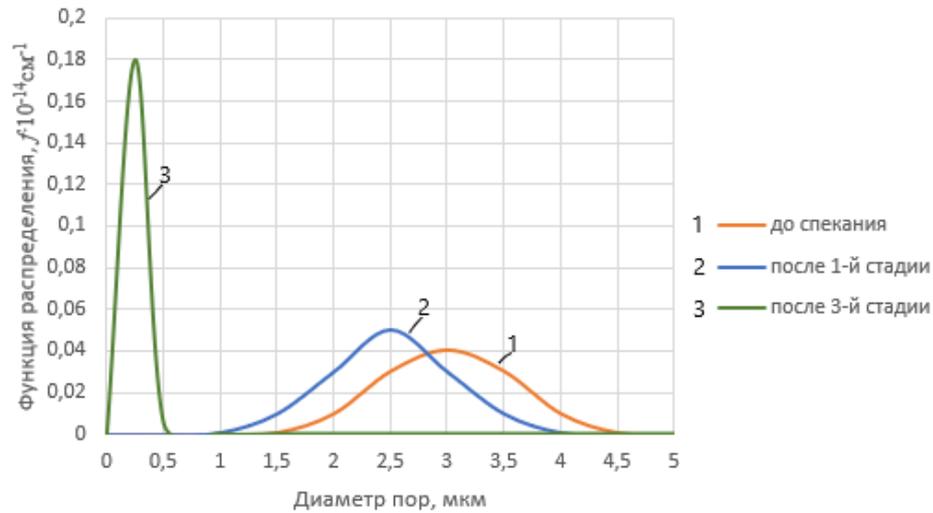


Рисунок 4.13 – Изменение плотности распределения пор по размерам при расчетах изменения пористости композитного порошка SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-УНТ (2 %) в процессе искрового плазменного спекания (Режим № 15): 1 – до спекания, 2 – после 1-й стадии, 3 – после 3-й спекания

Из анализа рисунков 4.6-4.13 следует, что на изменение пористости и размера поры керамоматричного композита SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-УНТ оказывают влияние следующие характеристики: содержание УНТ, время выдержки при максимальной температуре спекания, температура спекания. Приведем графики изменения конечной расчетной пористости композита от содержания УНТ при температурах спекания 1700 °С и 1800 °С (рисунки 4.14-4.15).

Так для образцов с режимами температура спекания 1700 °С, время выдержки 5 минут, имеем следующую зависимость пористости от концентрации УНТ.

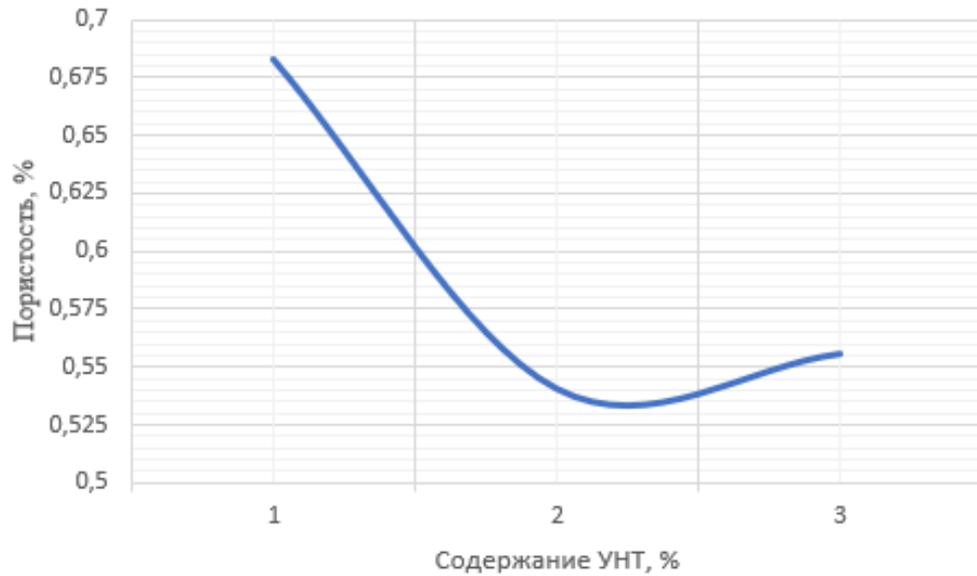


Рисунок 4.14 – Изменение пористости от концентрации УНТ, температура спекания 1700 °С, время выдержки 5 минут

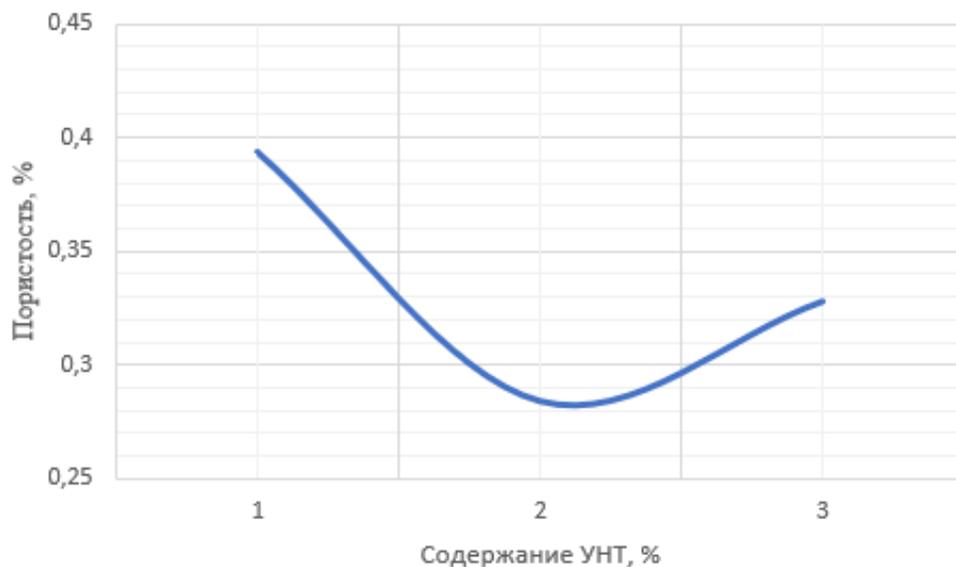


Рисунок 4.15 – Изменение пористости от концентрации УНТ температура спекания 1800 °С, время выдержки 5 минут

Из рисунков 4.14 и 4.15 следует для режимов спекания с температурами 1700 °С и 1800 °С наименьшее конечной пористости в образце достигается при концентрации углеродных нанотрубок 2%.

Рассмотрим расчетные зависимости пористости от температуры при одинаковых временах выдержки.

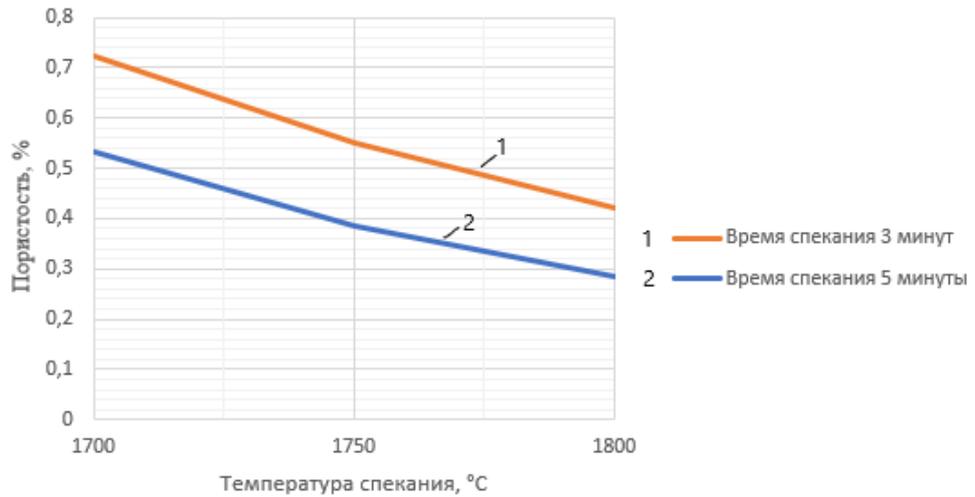


Рисунок 4.16 – Изменение пористости от максимальной температуры спекания

Из рисунка 4.16 видно, что независимо от времени выдержки пористость существенно уменьшается с увеличением температуры спекания.

Графические зависимости, представленные на рисунке 4.16 получены на основании проведенных расчетных температурах спекания от 1700 °C до 1800 °C с шагом 10 °C.

Таким образом, анализируя расчетные данные по изменению пористости при различных содержаниях УНТ, температуры спекания, времен выдержек (не превосходящих 7 минут) пришли к заключению, что пористость менее 0,3 % обеспечивает следующий режим спекания:

- нагрев до 1250 °C за 3 мин.,
- нагрев от 1250 °C до 1800 °C за 3 мин.,
- выдержка 5 минут при температуре 1800 °C,
- содержание УНТ – 2 %.

Этот режим обеспечивает (см. таблицу 2.10) следующие свойства композита: прочность на изгиб 515 МПа, коэффициент трещиностойкости 7,2 МПа·м<sup>1/2</sup>, микротвердость 27,1 ГПа, а также коэффициент теплопроводности 54 Вт/(мК), изменение массы 2,1 %.

### 4.3.2 Разработка технологической схемы получения композита SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-УНТ

Технологическая схема производства керамоматричного композита SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-УНТ была спроектирована в программном пакете Honeywell UniSim Design [241]. Honeywell UniSim Design позволяет создавать динамические модели для проектирования промышленных технологических схем, с помощью подбора аппаратов, расчетов материальных балансов для отдельных аппаратов и для всего жизненного цикла. Представленные стадии производства керамоматричного композита могут быть использованы для промышленного производства.

Проведем расчет материальных балансов получения композита SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-УНТ с содержанием УНТ 2 %об.

Для промышленного производства керамоматричного композита SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-УНТ производительности 600 т/год возьмем размер композитных дисков 300×15 мм, объем 0,001 м<sup>3</sup>, масса 4 кг, плотность композита с содержанием 2 %об. УНТ – 3,88 г/см<sup>3</sup>.

Производительность 600 т/год при условии 247 рабочих дней в год и две восьмичасовые смены на производстве, обеспечивает производительность композитных дисков 37 шт/ч. Для такой производительности необходимо исходное количество шихты SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (150 кг/ч) и УНТ (1,5 кг/ч) для получения композита SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-УНТ (0,04 м<sup>3</sup>/ч, 152 кг/ч).

Начальной стадией является диспергирование УНТ и для получения композитных плиток необходимой производительности потребуется на входе следующие компоненты: вода (0,17 м<sup>3</sup>/ч); поливиниловый спирт (0,0017 м<sup>3</sup>/ч) и УНТ (0,0007 м<sup>3</sup>/ч) из расчета истинной плотности; для получения на выходе суспензии УНТ (0,1724 м<sup>3</sup>/ч).

Предполагаем, что порошок SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> уже получен, и переходим к гомогенизации суспензии УНТ и порошка SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, на входе необходимо суспензия УНТ (0,1724 м<sup>3</sup>/ч), порошок SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (массой 150 кг/ч и объемом 0,038 м<sup>3</sup>/ч) чтобы на выходе получить композитную суспензию SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-УНТ (0,21 м<sup>3</sup>/ч). Стадия сушки композитной суспензии SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-УНТ, с остаточной

влажностью порошка 5 % масс. Высушенный порошок подвергают искровому плазменному спеканию в форме дисков композита SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-УНТ (2 об.% УНТ). В процессе спекания ПВС разлагается, а вода испаряется.

Таблица 4.25 – Характеристики потоков на всех стадия получения композита SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-УНТ

Характеристики	Стадии			
	Диспергирование	Гомогенизация	Сушка	Спекание
<i>Вход</i>				
УНТ	0,0007 м <sup>3</sup> /ч	-	-	-
SiC-MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-	0,038 м <sup>3</sup> /ч	-	-
ПВС	0,0017 м <sup>3</sup> /ч	-	-	-
Вода	0,17 м <sup>3</sup> /ч	-	-	-
SiC-MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -УНТ	-	-	0,21 м <sup>3</sup> /ч	155 кг/ч
Суспензия УНТ	-	0,1724 м <sup>3</sup> /ч	-	-
<i>Выход</i>				
УНТ	-	-	-	-
SiC-MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	-	-	-	-
ПВС	-	-	-	Разлож. 1,85 кг/ч
Вода	-	-	Испар. 170 кг/ч	Испар. 3,28 кг/ч
SiC-MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> -УНТ	-	0,21 м <sup>3</sup> /ч	155 кг/ч	150,5 кг/ч
Суспензия УНТ	0,1724 м <sup>3</sup> /ч	-	-	-

В результате для промышленного получения дисков композита SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-УНТ (2 об.% УНТ) производительностью 600 т/год необходим расход порошка SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> – 150 кг/ч, УНТ – 1,5 кг/ч, ПВС – 0,0017 м<sup>3</sup>/ч, воды – 0,17 м<sup>3</sup>/ч.

На начальном этапе были выделены основные аппараты для составления схемы: диспергатор, гомогенизатор, мельница, сушилка и печь.

Диспергатор и гомогенизатор в данном пакете можно заменить смесителем. Вместо сушильной установки использовался сепаратор, для спекания -

электропечь. Данные аппараты соответствуют стадиям производства композита: диспергирование, гомогенизация, измельчение, сушка и спекание.

Аппараты были размещены в рабочей среде пакета UniSim в порядке производственных стадий, для каждого из аппаратов были заданы параметры в соответствии с проходящими в них стадиях. Затем были созданы компоненты, участвующие в производстве композита:  $MgAl_2O_4$  (поток алюмомагнезильной шпинели), SiC (поток карбида кремния), YNT (поток углеродных нанотрубок), PVA (поток поливинилового спирта),  $H_2O$  (поток воды) (рисунок 4.17). Для учета свойств компонентов был подключен пакет свойств веществ, используемых в качестве компонентов. Для привязки потока к аппарату, у последнего задавались входные параметры: входные потоки компонентов, соотношения компонентов, температура и давление в аппарате.

Потоки PVA, YNT и  $H_2O$  входят в диспергатор (MIX-100), на выходе в потоке 1 выходит смесь этих потоков. Поток  $MgAl_2O_4$ , потоке 1 и поток SiC подаются на вход в гомогенизатор (MIX-101), где происходит смешение жидкого и твердого компонентов. На выходе получаем композиционный порошок - поток 2, который подается в сушилку (V-100), где испаряется вода и выходит с потоком Пар, а остаточная смесь в потоке 3 подается в Печь для спекания. Спекание происходит при температуре  $1800\text{ }^{\circ}\text{C}$ . На выходе в потоке 4 получаем готовый композит.

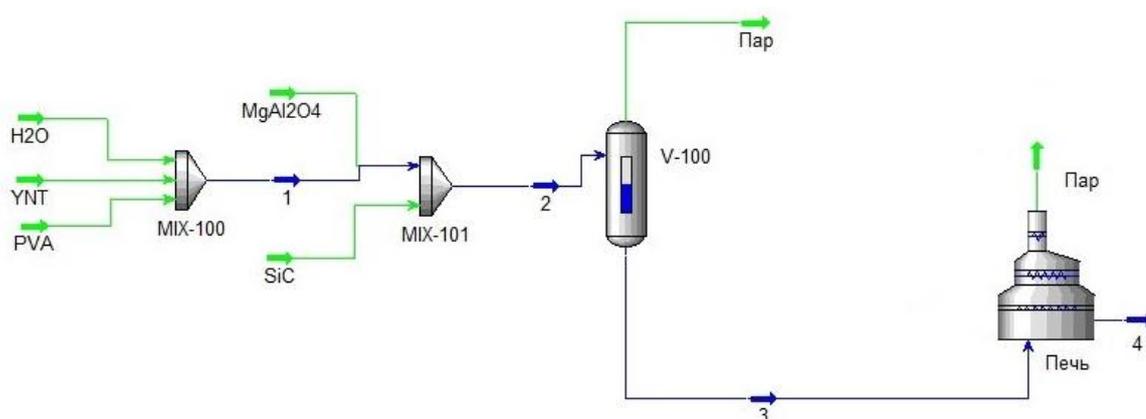


Рисунок 4.17 – Технологическая схема получения композита SiC- $MgAl_2O_4$ -YNT

### Выводы по разделу 4.3

1. Были определены кинетические параметры математической модели трехстадийного процесса искрового плазменного спекания композита SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-УНТ.
2. Проведена проверка адекватности математической модели процесса спекания.
3. Проведены вычислительные эксперименты и построены графические зависимости пористости во времени и функции плотности распределения пор по размерам.
4. На основе вычислительного эксперимента определено оптимальное значение концентрации УНТ (2 об.%) для процесса спекания композита SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-УНТ.
5. Найдены оптимальные условия проведения режима спекания композита SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-УНТ, обеспечивающие свойства композита: прочность на изгиб 515 МПа, коэффициент трещиностойкости 7,2 МПа·м<sup>1/2</sup>, микротвердость 27,1 ГПа, коэффициент теплопроводности 54 Вт/(мК), изменение массы 2,1 %.
6. Разработана технологическая схема получения композита SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-УНТ производительностью 600 т/год.

## 4.4 Результаты расчета стадии искрового плазменного спекания композита SiC-B

### 4.4.1 Определение кинетических параметров

Определяемыми кинетическими параметрами являются для уравнения баланса числа пор по размерам на стадии 1 (3.28),  $k_1$  (3.52),  $a_1$  (3.58),  $a_{10}$ ,  $b_{10}$ ,  $c_{10}$ ,  $b_1$ ,  $c_1$ ,  $m_1$ . На стадии 2 по уравнению (3.30),  $k_2$  (3.53),  $a_2$  (3.59), то есть  $a_{20}$ ,  $b_{20}$ ,  $c_{20}$ ,  $b_2$ ,  $m_2$ . Для уравнения баланса числа зерен по размерам (3.60, 3.61) т.е.  $L_0$ ,  $p_0$ ,  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $m_3$ .

Для расчета уравнений баланса числа пор по размерам и баланса числа зерен по размерам была модифицирована программа, по которой рассчитывался двухстадийный процесс спекания композита, описанный в главе 4.2. В

модифицированную программу включили блок расчета процесса роста зерен (уравнение баланса числа зерен по размерам (3.23)).

Подбор кинетических параметров для скоростей уменьшения пор по размерам и роста зерен происходил в 2 этапа аналитический подбор, использование генетического алгоритма после 1-го этапа. Критерием являлись минимальные значения

$$\gamma_1 = \sum_{i=1}^N \left| \frac{\varepsilon_i^{\text{эксн}} - \varepsilon_i^{\text{расч}}}{\varepsilon_i^{\text{эксн}}} \right| \cdot 100, \quad \gamma_2 = \sum_{i=1}^N \left| \frac{l_i^{\text{эксн}} - l_i^{\text{расч}}}{l_i^{\text{эксн}}} \right| \cdot 100 \quad (4.2)$$

где индексы означают: *эксн.* – экспериментальное значение параметра, *расч.* – расчетное значение параметра. В качестве  $l_i^{\text{расч.}}$  – рассматривался средний размер зерна в композите для *i*-го образца.

В математической модели средний размер определялся по соотношению

$$\langle l \rangle = \frac{\int_0^{L_{\max}} l \varphi(t, l) dl}{\int_0^{L_{\max}} \varphi(t, l) dl} \quad (4.3)$$

где  $L_{\max}$  – максимальный размер зерна.

Для определения кинетических параметров использовались данные таблицы 2.11. Использовались все режимы для получения композита кроме образца под номером 6. Этот образец рассматривался для проверки адекватности математической модели. В таблице 4.26 представлены найденные кинетические константы.

Таблица 4.26 – Значения кинетических констант математической модели спекания композита SiC-B

Первая стадия спекания (нагрев)		Вторая стадия спекания (выдержка)		Рекристаллизация на второй стадии	
Константа	Значение	Константа	Значение	Константа	Значение
$a_{10}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	$a_{20}$	$8,2 \cdot 10^{-2}$	$L_0$	$0,2 \cdot 10^{-2}$
$b_{10}$	$-2,05 \cdot 10^{-3}$	$b_{20}$	$-2,25 \cdot 10^{-2}$	$p_0$	$0,65 \cdot 10^{-2}$
$c_{10}$	$-1,14 \cdot 10^{-3}$	$c_{20}$	$-1,25 \cdot 10^{-2}$	$p_1$	$-0,07 \cdot 10^{-2}$
$b_1$	$5,5 \cdot 10^{-3}$	$b_2$	$15,6 \cdot 10^{-2}$	$p_2$	$-1,6 \cdot 10^{-2}$
$c_1$	$19 \cdot 10^{-3}$	$m_2$	$0,45 \cdot 10^{-2}$		
$m_1$	1,5				

В таблице 4.27 представлены результаты сравнения экспериментальных и расчетных значений пористости и размера зерна для образца № 6.

Таблица 4.27 – Сравнение результатов определения пористости на основе математического моделирования и экспериментальных исследований процесса искрового плазменного спекания

	Экспериментальное значения, %	Расчетное значение, %	Относительная ошибка, %
Пористость, %	8,6	7,7	10
Размер зерна, мкм	3,13	3,15	1

В таблице 4.28 представлены расчетные и экспериментальные значения пористости и размера зерен после стадии 2.

Таблица 4.28 – Режимы спекания и значения пористости и размера зерен в кристаллите после стадии 2

№ образца	Количество добавки бора, %	Время выдержки, мин	Пористость, %		Размер зерна, мкм	
			Экспериментальное значение	Расчетное значение	Экспериментальное значение	Расчетное значение
1	8	5	8,8	9,6	2,24	2,25
2	8	10	6,79	7,22	2,5	2,52
3	8	20	3,5	3,86	3,15	3,17
4	8	25	1,0	1,2	3,5	3,4
5	3	25	15,0	15,6	2,59	2,61
6	6	25	8,6	7,7	3,13	3,15
7	9	25	1,1	0,8	3,53	3,5
8	10	25	0,1	0,08	3,6	3,62
9	12	25	0,1	0,07	3,75	3,78
10	14	25	1,8	1,6	3,82	3,8
11	15	25	2,1	1,8	3,85	3,86

Из таблицы 4.28 следует, что средняя ошибка в определении пористости не превосходит 15 %, а в определении размера зерна в композите после стадии выдержки не более 5 %.

#### 4.4.2 Результаты расчета процесса искрового плазменного спекания композита SiC-B

Следует отметить, что в экспериментальных исследованиях были проведены две серии экспериментов. В первой серии содержание добавки бора не менялось и равнялось 8 %. Менялось время выдержки от 5 минут до 25 минут. Ниже представлены результаты расчета на основании этих экспериментальных режимов.

Таблица 4.29 – Композиционный материал SiC-B – 1 режим

№ образца	Конечн. темп, °С	Время нагрева, с	Время выдержки, с	Кол-во добавки, %	Эксп. пористость, %	Расчет. пористость, %	Эксп. размер зерна, мкм	Расчет. размер зерна, мкм
1	1750	180	300	8	8,8	9,6	2,24	2,25

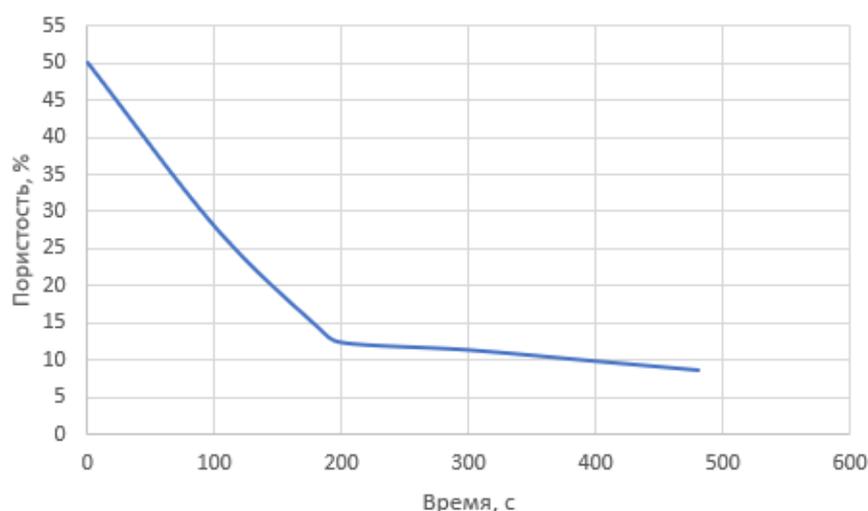


Рисунок 4.18 – Результаты расчетов изменения пористости композитного порошка SiC-B при искровом плазменном спекании (Режим №1)

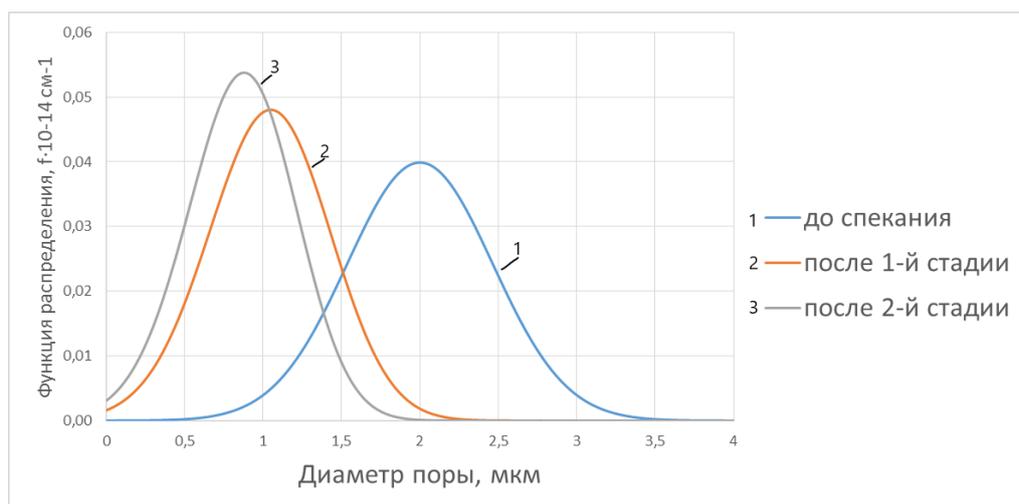


Рисунок 4.19 – Плотность распределения пор по размерам в ходе процесса искрового плазменного спекания (Режим №1)

Таблица 4.30 – Композиционный материал SiC-B – 2 режим

№ образца	Конечн. темп, °С	Время нагрева, с	Время выдержки, с	Кол-во добавки, %	Эксп. пористость, %	Расчет. пористость, %	Эксп. размер зерна, мкм	Расчет. размер зерна, мкм
2	1750	180	600	8	6,79	7,22	2,5	2,52

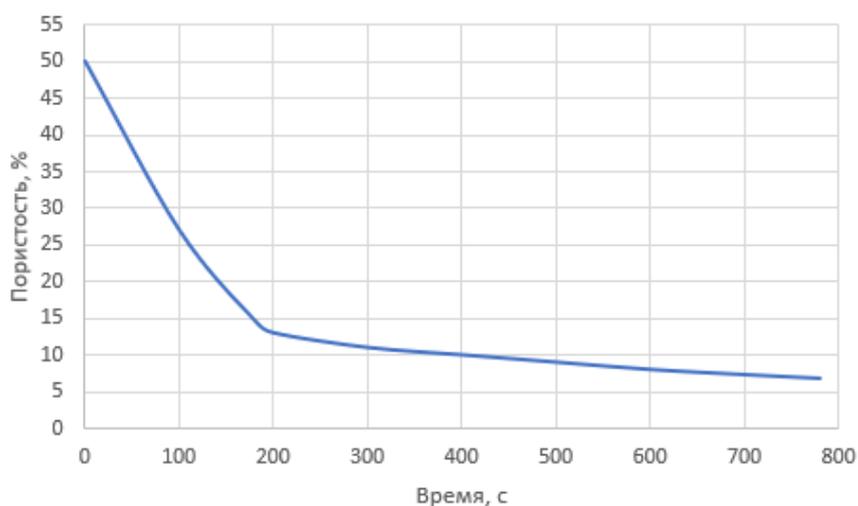


Рисунок 4.20 – Результаты расчетов изменения пористости композитного порошка SiC-B при искровом плазменном спекании (Режим №2)

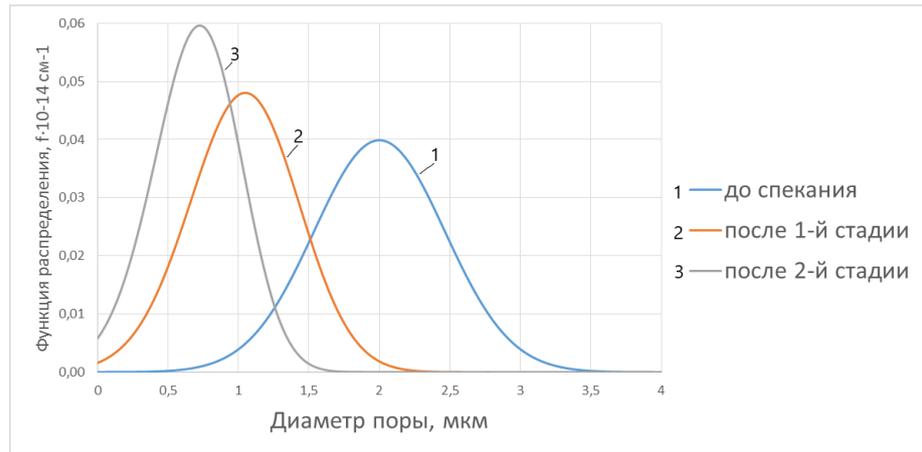


Рисунок 4.21 – Плотность распределения пор по размерам в ходе процесса искрового плазменного спекания (Режим №2)

Таблица 4.31 – Композиционный материал SiC-B – 3 режим

№ образца	Конечн. темп, °С	Время нагрева, с	Время выдержки, с	Кол-во добавки, %	Эксп. пористость, %	Расчет. пористость, %	Эксп. размер зерна, мкм	Расчет. размер зерна, мкм
3	1750	180	1200	8	3,5	3,86	3,15	3,17

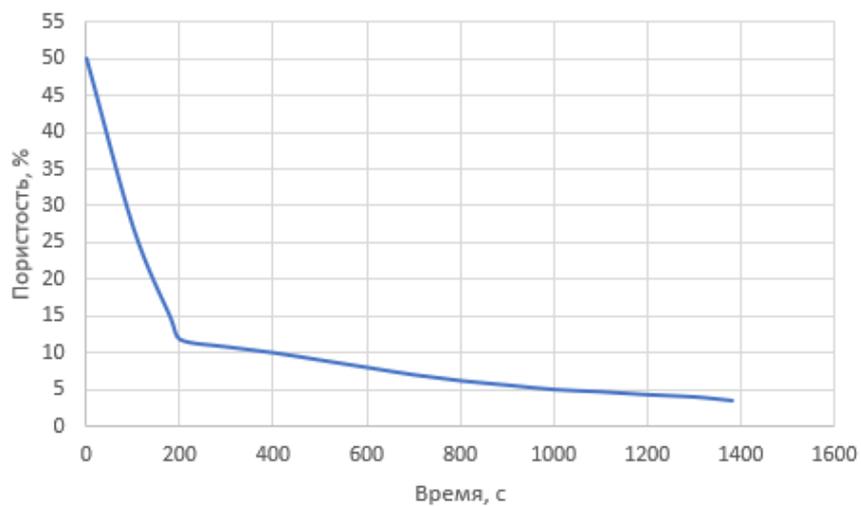


Рисунок 4.22 – Результаты расчетов изменения пористости композитного порошка SiC-B при искровом плазменном спекании (Режим №3)

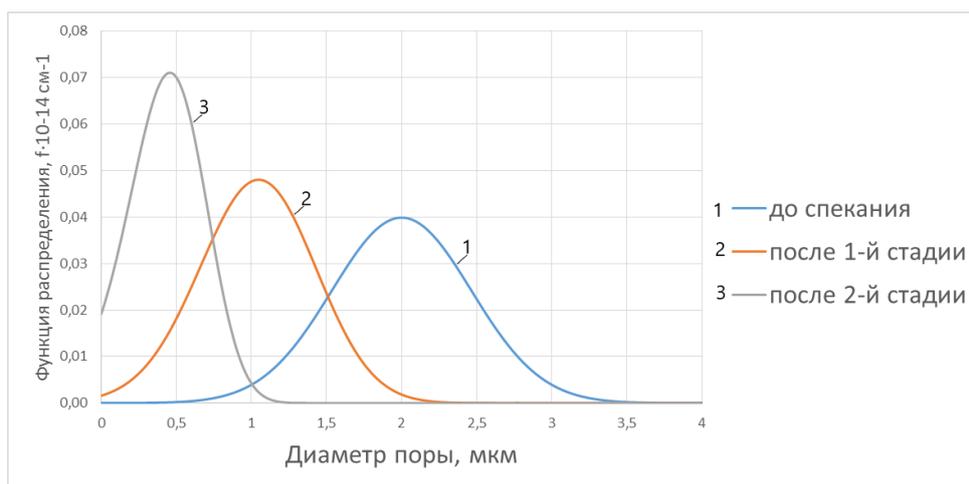


Рисунок 4.23 – Плотность распределения пор по размерам в ходе процесса искрового плазменного спекания (Режим №3)

Таблица 4.32 – Композиционный материал SiC-B – 4 режим

№ образца	Конечн. темп, °С	Время нагрева, с	Время выдержки, с	Кол-во добавки, %	Эксп. пористость, %	Расчет. пористость, %	Эксп. размер зерна, мкм	Расчет. размер зерна, мкм
4	1750	180	1500	8	1,0	1,2	3,5	3,4

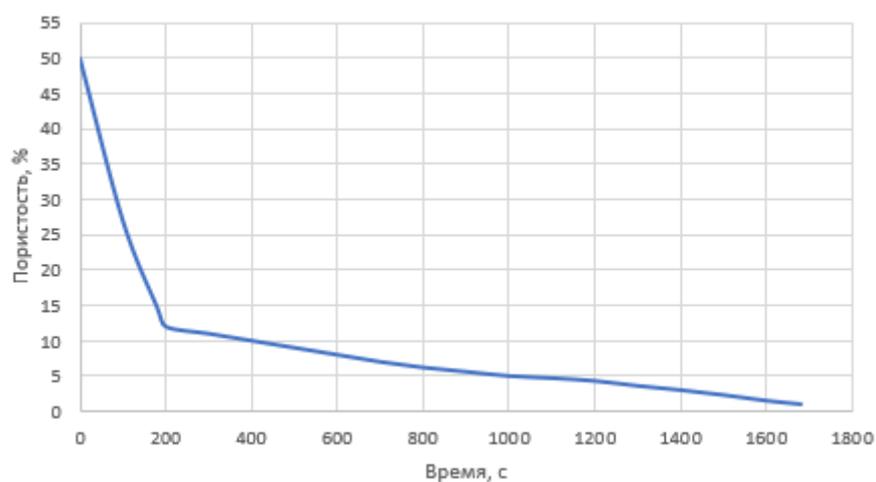


Рисунок 4.24 – Результаты расчетов изменения пористости композитного порошка SiC-B при искровом плазменном спекании (Режим №4)

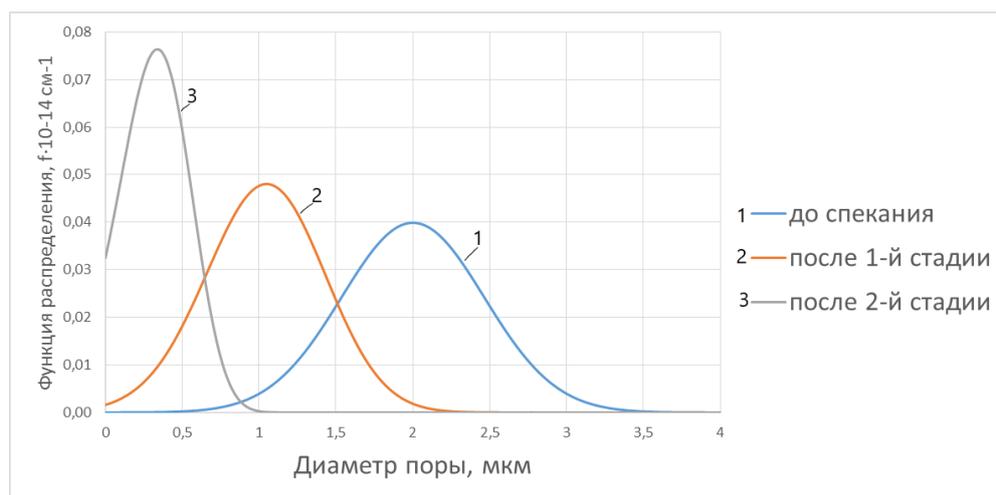


Рисунок 4.25 – Плотность распределения пор по размерам в ходе процесса искрового плазменного спекания (Режим №4)

При увеличении времени второй стадии спекания- выдержки, уменьшается конечная пористость композита, при этом размер зерна растет.

Из рисунка 4.18-4.25 видно, что при увеличении времени второй стадии спекания с 5 до 25 минут (время выдержки) пористость уменьшается от 8,8 % до 1 %; наиболее вероятный размер пор (размер, соответствующий максимальному значению функции плотности распределения) уменьшается с 0,75 мкм до ~ 0,35 мкм, а размер зерна растет от 2,25 мкм до 3,04 мкм.

Во второй серии экспериментов время выдержки держалось постоянным 25 минут, а изменялась концентрация добавки бора от 3 до 15 %. Все остальные характеристики режима не менялись.

Ниже представлены результаты расчета по изменению пористости при спекании композита и функции плотности распределения пор по размерам.

Таблица 4.33 – Композиционный материал SiC-B – 5 режим

№ образца	Конечн. темп, °С	Время нагрева, с	Время выдержки, с	Кол-во добавки, %	Эксп. пористость, %	Расчет. пористость, %	Эксп. размер зерна, мкм	Расчет. размер зерна, мкм
5	1750	180	1500	3	15	15,6	2,59	2,60

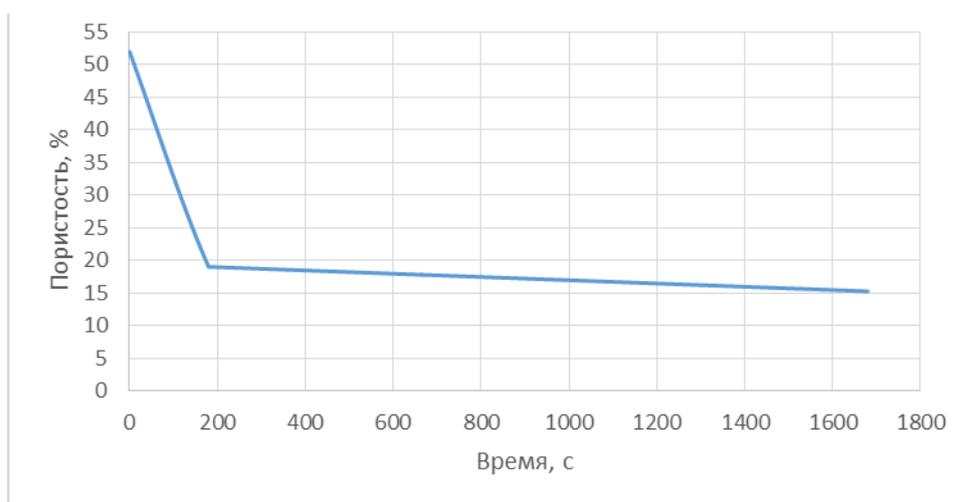


Рисунок 4.26 – Результаты расчетов изменения пористости композитного порошка SiC- В при искровом плазменном спекании (Режим №5)

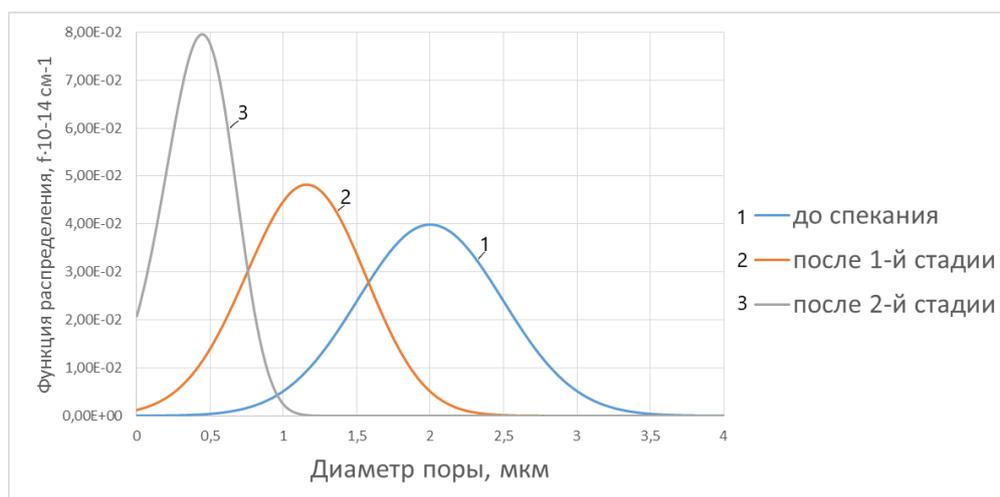


Рисунок 4.27 – Плотность распределения пор по размерам в ходе процесса искрового плазменного спекания (Режим №5)

Таблица 4.34 – Композиционный материал SiC-В – 6 режим

№ образца	Конечн. темп, °С	Время нагрева, с	Время выдержки, с	Кол-во добавки, %	Эксп. пористость, %	Расчет. пористость, %	Эксп. размер зерна, мкм	Расчет. размер зерна, мкм
6	1750	180	1500	6	8,6	7,7	3,13	3,15

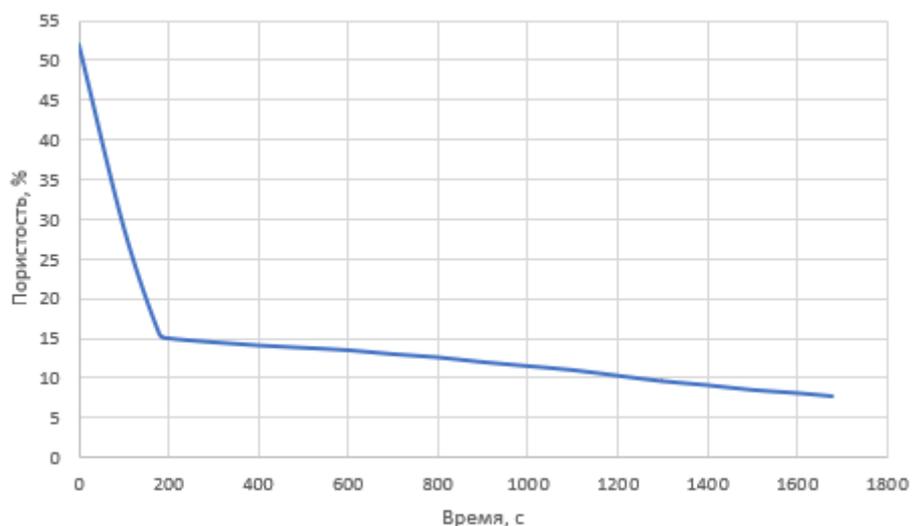


Рисунок 4.28 – Результаты расчетов изменения пористости композитного порошка SiC-B при искровом плазменном спекании (Режим №6)

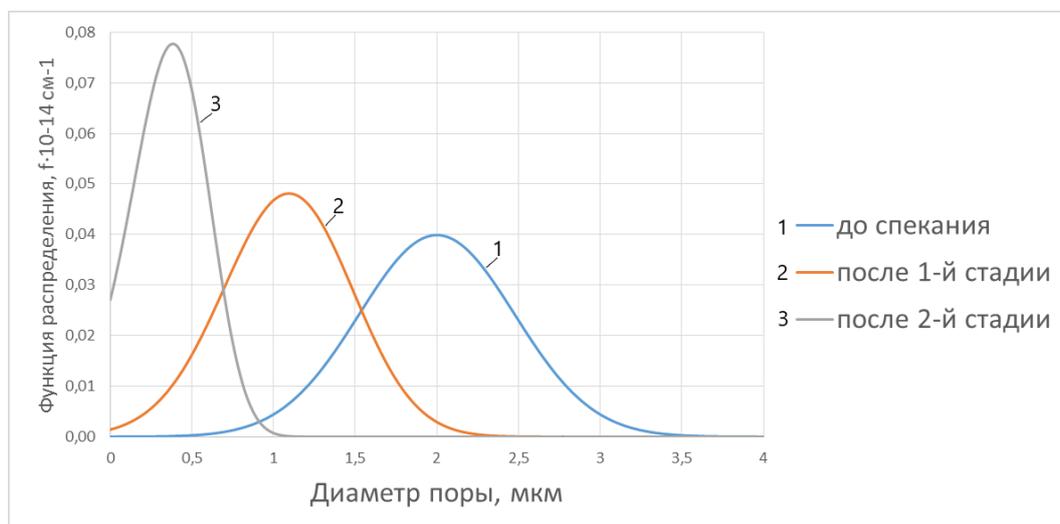


Рисунок 4.29 – Плотность распределения пор по размерам в ходе процесса искрового плазменного спекания (Режим №6)

Таблица 4.35 – Композиционный материал SiC-B – 7 режим

№ обра зца	Конечн. темп, °С	Время нагре ва, с	Время выдер жки, с	Кол-во добавки, %	Эксп. порис тость, %	Расчет. порист ость, %	Эксп. размер зерна, мкм	Расчет. размер зерна, мкм
7	1750	180	1500	9	1,1	0,8	3,53	3,5

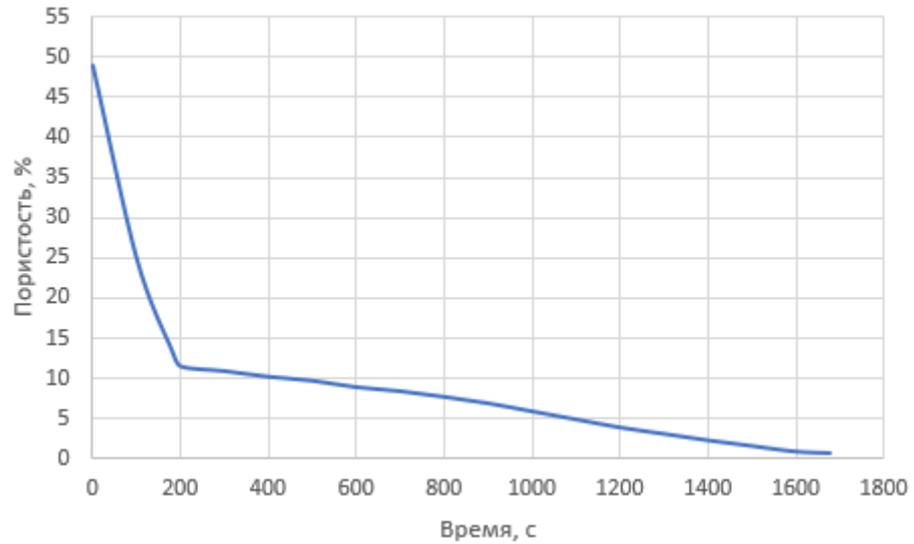


Рисунок 4.30 – Результаты расчетов изменения пористости композитного порошка SiC-B при искровом плазменном спекании (Режим №7)

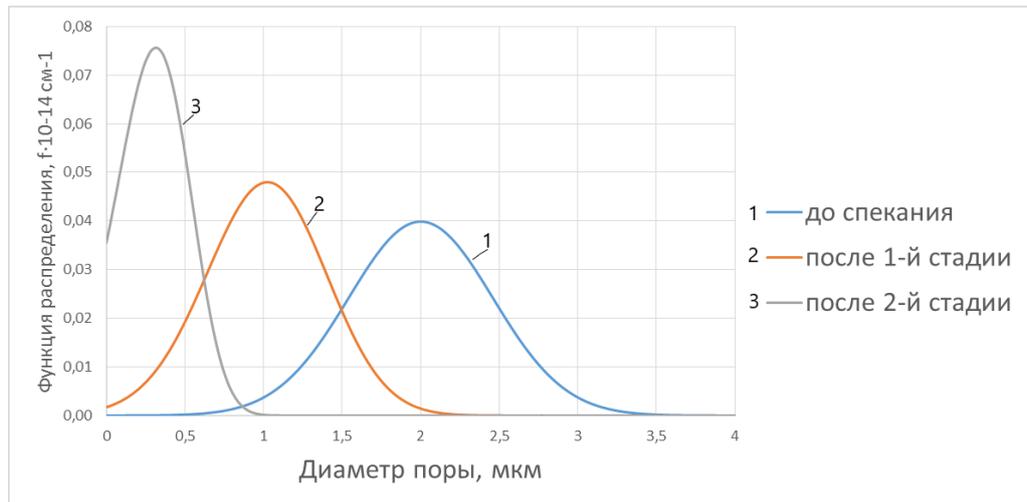


Рисунок 4.31 – Плотность распределения пор по размерам в ходе процесса искрового плазменного спекания (Режим №7)

Таблица 4.36 – Композиционный материал SiC-B – 8 режим

№ образца	Конечн. темп, °С	Время нагрева, с	Время выдержки, с	Кол-во добавки, %	Эксп. пористость, %	Расчет. пористость, %	Эксп. размер зерна, мкм	Расчет. размер зерна, мкм
8	1750	180	1500	10	0,1	0,08	3,6	3,62

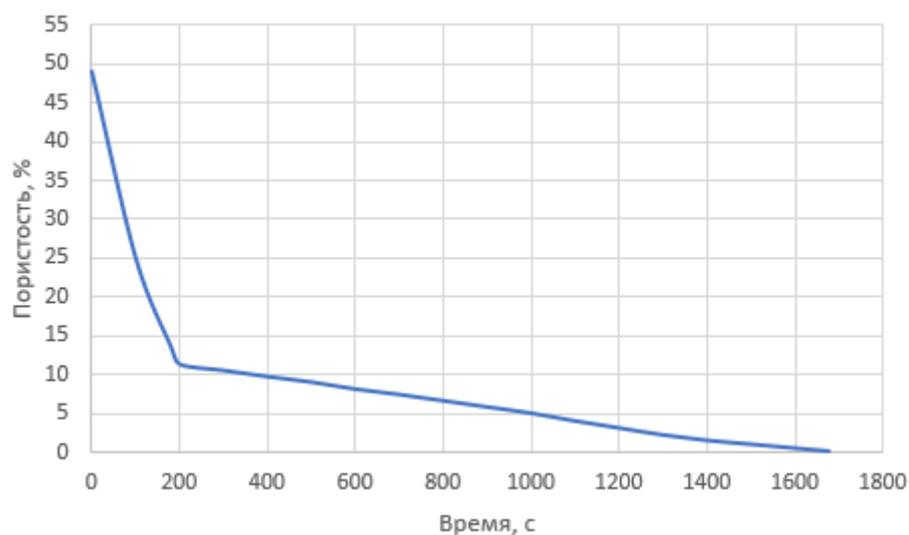


Рисунок 4.32 – Результаты расчетов изменения пористости композитного порошка SiC-B при искровом плазменном спекании (Режим №8)

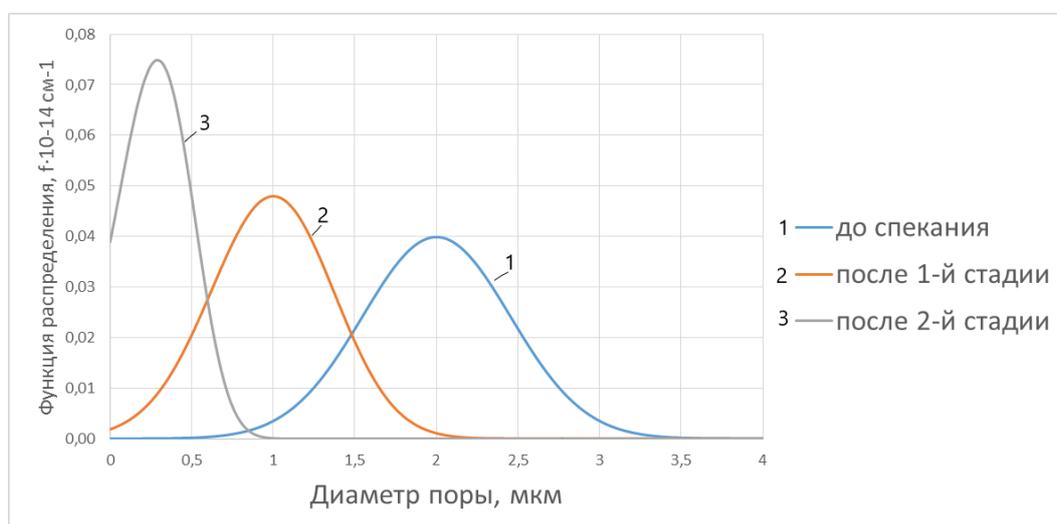


Рисунок 4.33 – Плотность распределения пор по размерам в ходе процесса искрового плазменного спекания (Режим №8)

Таблица 4.37 – Композиционный материал SiC-B – 9 режим

№ образца	Конечн. темп, °С	Время нагрева, с	Время выдержки, с	Кол-во добавки, %	Эксп. пористость, %	Расчет. пористость, %	Эксп. размер зерна, мкм	Расчет. размер зерна, мкм
9	1750	180	1500	12	0,1	0,07	3,75	3,75

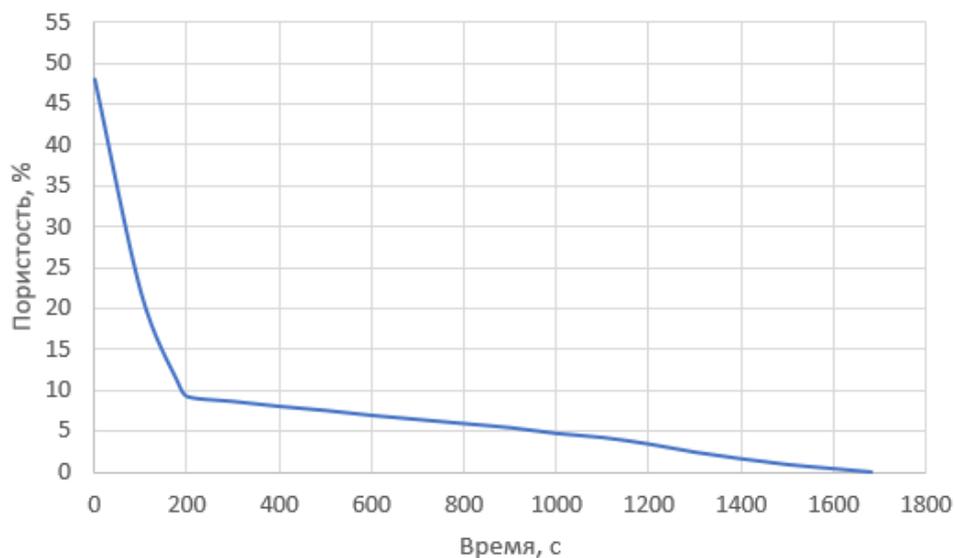


Рисунок 4.34 – Результаты расчетов изменения пористости композитного порошка SiC-B при искровом плазменном спекании (Режим №9)

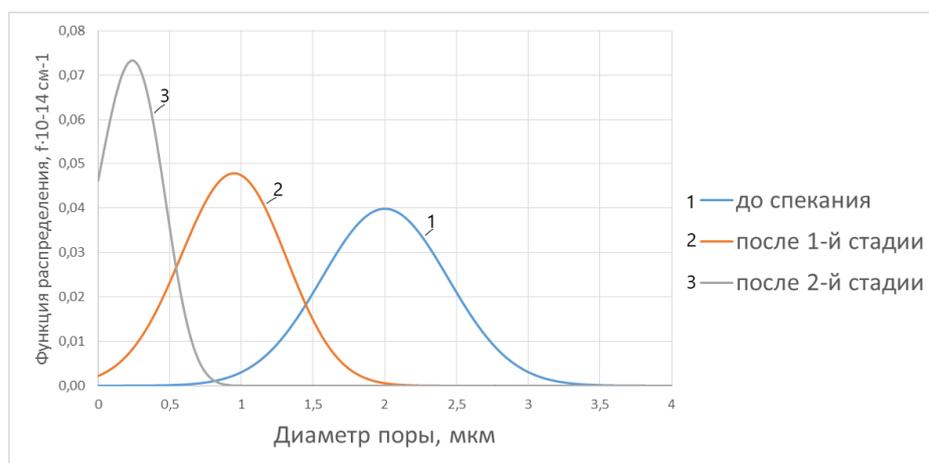


Рисунок 4.35 – Плотность распределения пор по размерам в ходе процесса искрового плазменного спекания (Режим №9)

Из рисунков 4.26-4.35 следует, что при одинаковом времени выдержки с увеличением концентрации бора от 3 до 12 % происходит уменьшение конечной пористости от 15,6 % до 0,07 %. Размер зерна в композите после стадии выдержки при этом увеличивается от 2,61 мкм до 2,78 мкм. Однако с увеличением концентрации бора более 12 % до 15 % начинает происходить увеличение конечной пористости композита.

Характер такого поведения отражен на графике расчетной пористости от концентрации бора (рисунок 4.36).

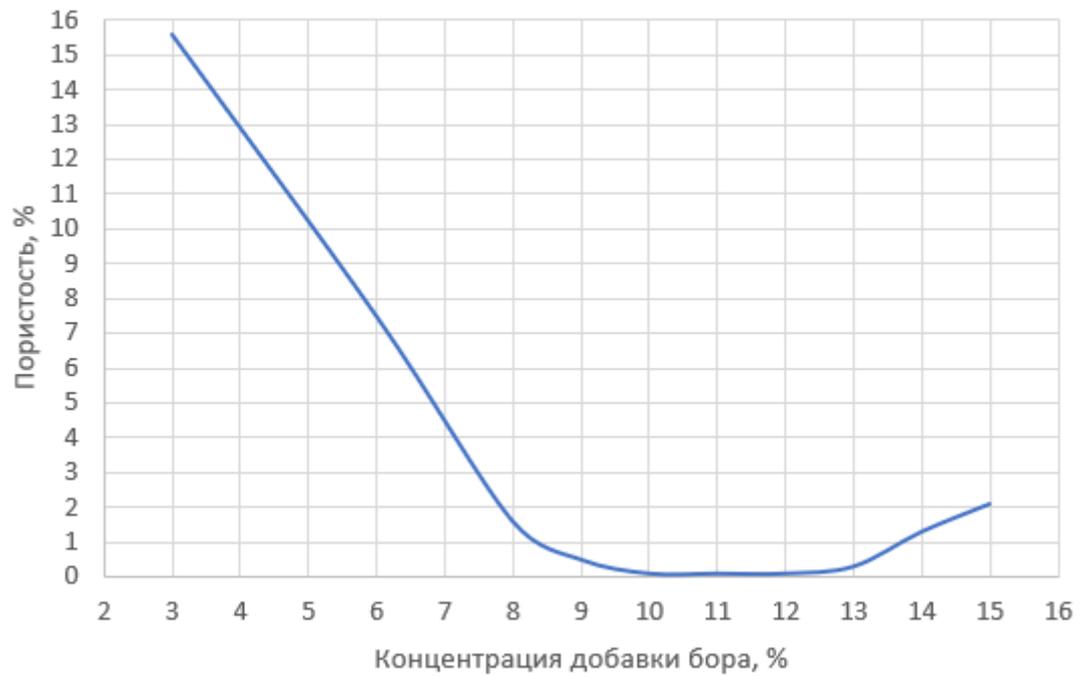


Рисунок 4.36 – Расчетная зависимость конечной пористости от концентрации добавки бора

Размер зерна плавно увеличивается с увеличением содержания добавки (рисунок 4.37).

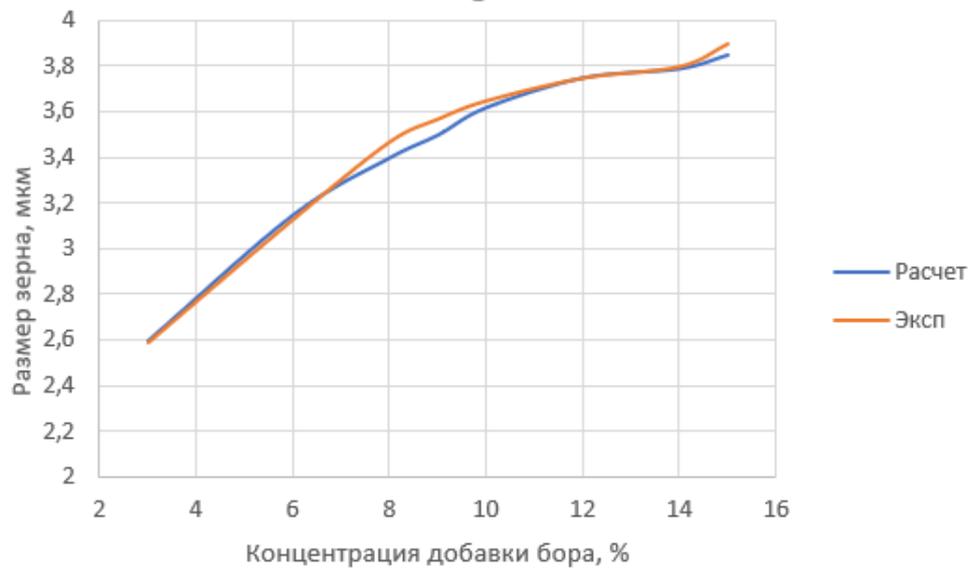


Рисунок 4.37 – Зависимость размера зерна от концентрации добавки бора расчет (время выдержки 25 минут)

С увеличением времени выдержки размер зерна увеличивается (рисунок 4.38).

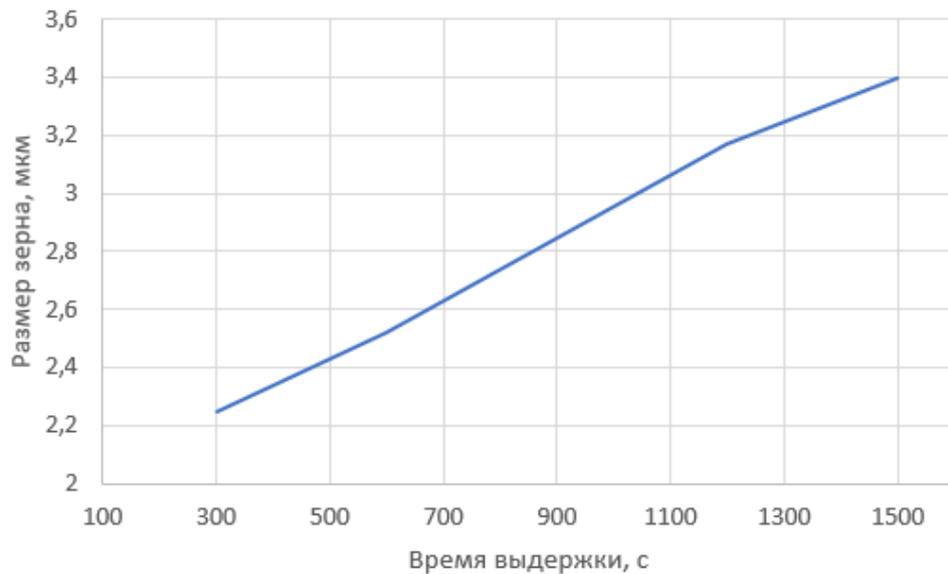


Рисунок 4.38 – Расчетная зависимость размера зерна от времени выдержки (с концентрацией бора 8 %)

При увеличении времени второй стадии спекания - выдержки, уменьшается конечная пористость композита, при этом размер зерна растет.

Нелинейное поведение пористости от концентрации добавки бора, обнаруженное в ходе проведения экспериментальных исследований отразилось на виде функциональной зависимости скорости «залечивания» уменьшения поры во времени в виде квадратичной зависимости от концентрации бора (коэффициент  $a_i = a_{i0} + b_{i0}c_B + c_{i0}c_B^2$ ). Особое влияние проявляется на второй стадии.

Также если посмотреть на функциональную зависимость скорости роста зерна от концентрации бора, то отрицательное значение коэффициента « $p_2$ » характеризует, что наличие бора должно сдерживать рост зерна.

Однако рисунок 4.37, на котором отражена зависимость размера зерна от концентрации бора, свидетельствует об обратном эффекте. Это связано с тем, что в функциональной зависимости для скорости роста зерна содержится параметр – пористость. А коэффициент, отражающий степень влияния пористости на рост

зерна при подборе параметров, определился со знаком минут ( $p_1$  – имеет отрицательный знак).

А снижение пористости с ростом добавки бора влияет также на скорость роста зерна. Возник синергетический эффект, который и привел к реальной зависимости увеличения размера зерна с увеличением концентрации добавки. Следует отметить, что если убрать в модели в скорости роста зерна влияние добавки бора, то это приведет к значительному ускорению роста зерна при увеличении времени выдержки от 5 до 25 минут.

#### 4.4.3 Вычислительный эксперимент, оптимизация режима

Экспериментальные исследования показали, что наилучшие результаты по жаростойкости обнаружены у образцов под номерами 4 и 7 (см. таблицу 2.11) 0,19-0,21 %. Температура спекания этих образцов 1750 °С, время выдержки 25 минут, содержание добавки бора 8-9 %. При этих условиях композиты имеют расчетную конечную пористость в интервале (0,8-1,2 %), расчетный размер зерен (3,40-3,50 мкм). Расчетные значения близки к экспериментальным.

Проведем вычислительный эксперимент варьируя добавкой бора от 8,2 % до 9, % и температурой выдержки 1775, 1800 °С, временами выдержки: 5, 10, 20, 25 минут. Расчетные зависимости изменения пористости и зерна представлены на рисунках 4.39-4.40. Расчетные данные представлены в таблице 4.38-4.39.

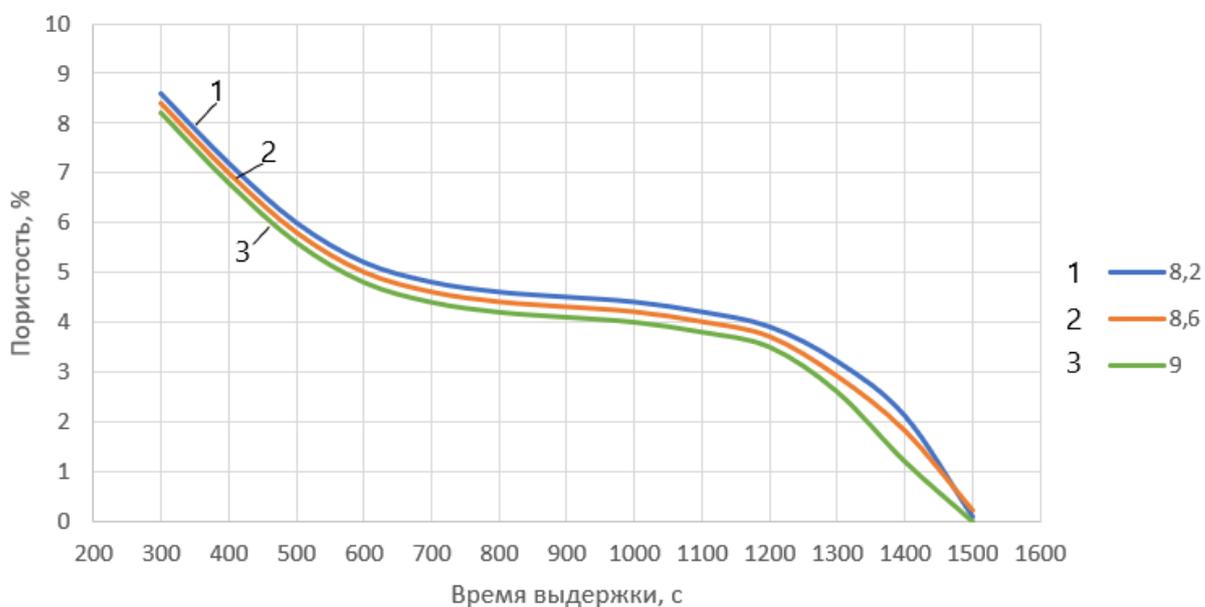


Рисунок 4.39 – График изменения пористости с увеличением времени выдержки для разных концентраций добавки бора (8,2-9%), температура 1750 °С

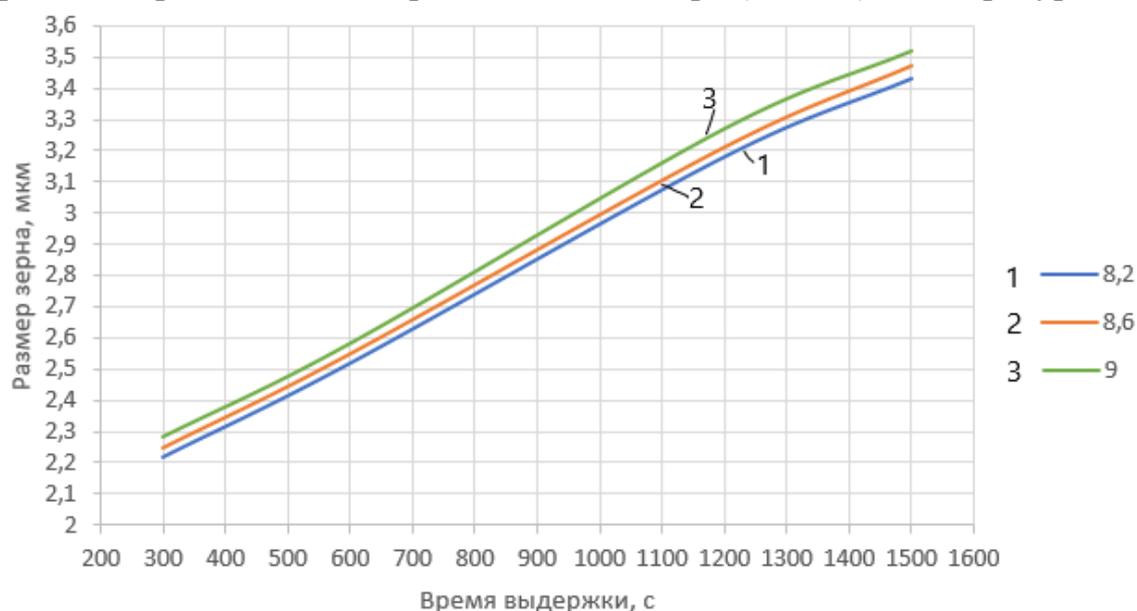


Рисунок 4.40 – График изменения размера зерна с увеличением времени выдержки для разных концентраций добавки бора (8,2-9%), температура 1750 °С

Таблица 4.38 – Результаты вычислительного эксперимента. Температура выдержки 1775 °С

Концентрация добавки бора, %	Время выдержки, мин.	Размер зерна, мкм	Пористость, %
8,2	5	2,28	7,8
	10	2,63	4,33
	20	3,34	2,55
	25	3,59	0,9
8,4	5	2,29	7,67
	10	2,65	4,55
	20	3,37	2,5
	25	3,60	0,0
8,6	5	2,23	7,55
	10	2,67	4,16
	20	3,39	2,4
	25	3,62	0,0
8,8	5	2,30	7,42
	10	2,68	4,08
	20	3,42	2,35
	25	3,64	0,0
	5	2,32	7,3
	10	2,70	4,0

9,0	20	3,44	2,26
	25	3,66	0,0

В таблице 4.38-4.39 и на рисунках 3.3 и 3.4 будем смотреть режимы с пористостью  $\leq 1\%$  и размером зерна, не превышающим 3,5 мкм. Режим: концентрация добавки бора 8,4 %, время спекания 20 минут, температуры спекания 1800 °С обеспечивает значение пористости менее 1 % ( $\sim 0,6\%$ ) и размер зерна 3,5 мкм. Режим с температурой спекания 1750 °С более энергетически выгоден, чем с температурой 1800 °С. Таким образом режим, обеспечивающий пористость  $\sim 1\%$ , размер зерна не более 3,5 мкм следующий: температура спекания 1750 °С, время выдержки 25 минут, концентрация бора 8 %. Этот композит на основании экспериментальных исследований имеет следующие свойства: прочность на изгиб  $\sim 240$  Мпа, микротвердость 26,4 ГПа, жаростойкость 0,19 % (потеря массы при испытаниях).

Таблица 4.39 – Результаты вычислительного эксперимента. Температура выдержки 1800 °С

Концентрация добавки бора, %	Время выдержки, мин.	Размер зерна, мкм	Пористость, %
8,2	5	2,32	7,09
	10	2,72	3,69
	20	3,48	1,3
	25	3,69	0,0
8,4	5	2,34	6,85
	10	2,75	3,54
	20	3,50	0,58
	25	3,70	0,0
8,6	5	2,35	6,72
	10	2,77	3,46
	20	3,52	0,0
	25	3,71	0,0
8,8	5	2,36	6,6
	10	2,79	3,39
	20	3,54	0,0
	25	3,73	0,0
	5	2,37	6,49
	10	2,80	3,31

9,0	20	3,56	0,0
	25	3,74	0,0

#### *Выводы по разделу 4.4*

1. Определены кинетические параметры скорости уменьшения поры, скорости роста зерна при рекристаллизации в процессе искрового плазменного спекания композита SiC-B.
2. Проведена проверка адекватности математической модели двухстадийного процесса искрового плазменного спекания композита SiC-B.
3. Проведен вычислительный эксперимент и построены графические зависимости пористости, функции плотности распределения пор по размерам в ходе процесса спекания.
4. Определено влияние концентрации добавки бора на изменение конечной пористости композита SiC-B. 8-9 % бора являются оптимальными значениями для получения пористости не более 1 %.
5. Выявлена роль добавки бора на размер зерна в композите. Добавка бора приводит к ограничению роста зерна.
6. Выявлено влияние времени выдержки на рост зерна в композите.
7. Найдены оптимальные условия получения композита SiC-B: температура спекания 1750 °С, время выдержки 25 минут, концентрация бора 8 %, обеспечивающие пористости не более 1 %, размер зерна не более 3,5 мкм и следующие свойства композита SiC-B: коэффициент трещиностойкости 5,1 МПа·м<sup>1/2</sup>, микротвердость 26,4 ГПа, убытие массы 0,19 %.

#### **4.5 Сравнение свойств полученных керамоматричных композитов с мировыми аналогами**

В таблице 4.40 представлены результаты сравнения свойств композитов (доступных для анализа) мировых аналогов с керамоматричными композитами, полученными нами в результате исследований и проведенного математического моделирования по поиску оптимальных режимов их получения.

Таблица 4.40 – Сравнение свойств керамоматричных композитов с мировыми аналогами

Состав и температура спекания	Показатели				
	Предел прочности на изгиб, МПа	Трещиностойкость МПа·м <sup>1/2</sup>	Микротвердость, ГПа	Жаростойкость, %	Пористость, %
Композиты, полученные в диссертационной работе					
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (50%)- ZrO <sub>2</sub> (42%)(Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (8%)) -УНТ(1%), 1650 °С	998	7,3	17,7	-	0,12
SiC(70%)- MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (30%)- УНТ(2%), 1800 °С	515	7,2	26	2,1	0,5
SiC(92%)-В(8%), 1750 °С	240	5,1	26,4	0,19	1,0
Существующие мировые аналоги					
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (90%)- ZrO <sub>2</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )(10%), Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (80%)- ZrO <sub>2</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )(20%), 1400-1500 °С [27]	680	5,9	18,5	-	2,5
ZrO <sub>2</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )(80%)- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (20%), 1450 °С [28]	720	6,5	19,2	-	1,8
ZrO <sub>2</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )(80%)- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (20%), 1450 °С [28]	1100	6,6	14	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (состав 65:16:19% и 56:16:28%), 1500 °С [29]	282	2,6-3,0	19	-	2-3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - ZrO <sub>2</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) (30%)-УНТ(0,5%), 1400 °С [32]	590	5,5	18	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (80%)- ZrO <sub>2</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )(20%), 1400 °С [33]	967	5,27	12,6	-	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (63%)- ZrO <sub>2</sub> (34%)-	-	7,1	18,05	-	-

Состав и температура спекания	Показатели				
	Предел прочности на изгиб, МПа	Трещиностойкость, МПа·м <sup>1/2</sup>	Микротвердость, ГПа	Жаростойкость, %	Пористость, %
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3%), 1400 °C [34]					
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (60%)-ZrO <sub>2</sub> (40%)-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (3%), 1650 °C [35]	395	5,6	15,01	-	-
SiC-(Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -MnO-Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )(30%) 1900 °C [45]	450±25	4,2	18,8	-	0,3
SiC(80%)-MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (20%), 1750 °C [46]	380	5,5	14,5	-	1,5
SiC(60%)-MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (40%), 1750 °C [46]	450	6,0	25,5	-	1,4
SiC(40%)-MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (60%), 1750 °C [46]	320	5,2	23,2	-	3,2
SiC-MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> (1%)-УНТ(1%), 2000 °C [58]	310	5,69	32,7	-	-
SiC-B(10%), 1750 °C [47]	-	5,7	31,9	-	-
SiC-B, 2000 °C [56]	520	5,2	28,7	-	-
SiC-B-C, 2000 °C [51-55]	-	4,31	28,7	-	-
SiC-B-C, 2200 °C [51-55]	-	4.25	27.5	-	-
SiC-B <sub>4</sub> C (5 об. %)-C (1 мас. %), 2150 °C [51-60]	-	4.19	30.2	-	-
SiC-HfB <sub>2</sub> -Si SiC-HfB <sub>2</sub> C-SiC Ti-Al-SiC [51-60]	-	-	5,7-10	0,69 2,77 1,34 13-25	-

Из таблицы 4.40 видны результаты сравнения:

- 1) Пористость композита Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)-УНТ, полученного нами значительно ниже пористости у мировых аналогов; коэффициент

трещиностойкости много выше значений этого показателя у большинства мировых аналогов [27, 29] и близок к значениям коэффициента трещиностойкости с аналогами, представленными в работе [34]; значение прочности на изгиб в образце, полученном нами, превышает значения данного показателя в большинстве мировых аналогов [27, 28-35], и на 9% ниже значения этого показателя аналога, представленного в работах [28, 31];

- 2) пористость композита SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-УНТ, полученного нами значительно ниже значений пористости мировых аналогов, представленных в работах [45, 46]; значения коэффициента трещиностойкости, прочности на изгиб превышают значения аналогичных показателей в работах [45, 46, 58]; значения показателя микротвердости в композите, полученного нами превышают значения аналогичного показателя в большинстве мировых аналогов [45, 46, 58] и уступают лишь нескольким, представленным в работах [32];
- 3) для композита SiC-B основной характеристикой является свойство – жаростойкость; значения этого показателя у композита, полученного нами, существенно меньше значений этого показателя у всех мировых аналогов, представленных в работах [47, 51-60].

Таким образом, основные показатели свойств, полученных нами керамоматричных композитов, соответствуют мировым аналогам, а по ряду показателей значительно их превосходят.

#### **Выводы по разделу 4**

1. Создана база знаний по измельчаемому размеру частиц карбида кремния на планетарной мельнице, в которой по типу поверхностно-активного вещества, числу оборотов в минуту, типу мелющего тела можно найти значение размера частиц карбида кремния при измельчении. На основе

моделирования показана возможность получения частиц карбида кремния размером 0,33 мкм.

2. Определены кинетические параметры скоростей уменьшения и роста зерна для всех стадий процесса искрового плазменного спекания композитов на основе кислородных и бескислородных матриц композитов:  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{-УНТ}$ ;  $\text{SiC-MgAl}_2\text{O}_4\text{-УНТ}$ ;  $\text{SiC-B}$ .
3. Проведена проверка адекватности всех математических моделей искрового плазменного спекания композитов на основе кислородных и бескислородных матриц.
4. Для композита  $\text{SiC-MgAl}_2\text{O}_4\text{-УНТ}$  найдено оптимальное значение концентрации УНТ (2 об.%), приводящее к минимальному значению конечной пористости.
5. Для композита  $\text{SiC-B}$  найдено оптимальное значение концентрации добавки бора (8 масс.%), приводящее к минимальному значению конечной пористости композита.
6. Выявлена роль температуры спекания, времен выдержек на конечную пористость спекаемых композитов и размер зерна при рекристаллизации.
7. Определены оптимальные условия получения композитов на основе кислородных и бескислородных матриц ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{-УНТ}$ ;  $\text{SiC-MgAl}_2\text{O}_4\text{-УНТ}$ ;  $\text{SiC-B}$ ), обеспечивающие минимальное значение конечной пористости, заданный размер зерна (для композита  $\text{SiC-B}$ ).
8. Свойства полученных керамоматричных композитов сравнимы со свойствами мировых аналогов, а по ряду показателей значительно их превосходят.

## Заключение

1. Проведено исследование кинетических и термодинамических параметров процесса кристаллизации матрицы в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  методом гетерогенного соосаждения: определено влияние температуры осадителя и избытка оксигидратов; установлено, что средний размер ОКР нелинейно возрастает с увеличением температуры синтеза в интервале [950-1250 °С]. Полученный порошок эвтектического состава в системе оксид алюминия и диоксид циркония, стабилизированный иттрием, может быть использован в качестве матрицы или упрочняющих добавок для получения керамических композиционных материалов.

2. Получен порошок алюмомагнезиальной шпинели. Полученный порошок является монофазным и представлен кубической структурой шпинели, используется как активирующая добавка при спекании с карбидом кремния.

3. Проведено исследование двухстадийного процесса искрового плазменного спекания композита  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)\text{-УНТ}$ . Полученный порошок эвтектического состава использовался в качестве матрицы. Варьировали темпом нагрева на 1-ой стадии, температурой спекания и временем выдержки.

4. Проведено исследование трехстадийного процесса искрового плазменного спекания композита  $\text{SiC (70 \%)-MgAl}_2\text{O}_4 (30 \%)\text{-УНТ}$ . Варьировали концентрацией УНТ (1, 2, 3 об.%), температурой спекания 1700-1800 °С, временем выдержки на стадии 3.

5. Построено математическое описание процесса спекания керамоматричных композитов, состоящее из уравнений:

1) интегро-дифференциального уравнения баланса числа пор в композите с учетом явлений: уменьшения («залечивания») поры, коалесценции пор;

2) уравнения в частных производных 1-го порядка – баланса числа зерен по размерам в композите, учитывающем явление рекристаллизации зерна.

Скорости роста зерна и уменьшения поры представлены как термодинамические потоки и определены в виде соотношений Л. Онзагера как произведение термодинамических движущих сил на феноменологические

коэффициенты. Движущие силы и функциональные зависимости для коэффициентов были определены для каждой стадии процесса спекания.

6. Были построены расчетные схемы, представляющие «Z» и зеркальную «Z» схемы для решения уравнений математической модели со 2-ым порядком аппроксимации по времени и размеру и являющиеся абсолютно устойчивыми.

7. Создан программный комплекс, состоящий из программных модулей расчета уравнений плотности распределения пор по размерам, плотности распределения зерен по размерам.

8. На основании проведенных экспериментальных исследований и математического моделирования процесса искрового плазменного спекания композита  $Al_2O_3-ZrO_2(Y_2O_3)$ -УНТ найдены оптимальные условия его получения, обеспечивающие свойства: пористость 0,12 %, прочность на изгиб 998 МПа, микротвердость 17,7 ГПа, коэффициент трещиностойкости  $7,3 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ .

9. На основании проведенных экспериментальных исследований и математического моделирования процесса искрового плазменного спекания композита SiC-MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-УНТ найдены оптимальные условия его получения, обеспечивающие свойства: пористость 0,26 %, прочность на изгиб 515 МПа, микротвердость 26 ГПа, коэффициент трещиностойкости  $7,2 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ , убыль массы 2,1 %, коэффициент теплопроводности 54 Вт/(мК).

10. На основании проведенных экспериментальных исследований и математического моделирования процесса искрового плазменного спекания композита SiC-B найдены оптимальные условия его получения, обеспечивающие свойства: прочность на изгиб 240 МПа, микротвердость 26,4 ГПа, коэффициент трещиностойкости  $5,1 \text{ МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ , убыль массы (жаростойкость) ~ 0,19 %.

11. Свойства полученных керамоматричных композитов сравнимы со свойствами мировых аналогов, а по ряду показателей значительно их превосходят.

Результаты исследований могут быть внедрены в российское производство получения функциональных композиционных материалов.

**Список сокращений и условных обозначений**

- DEM – метод дискретных элементов
- SPS – spark plasma sintering
- ГП – горячее прессование
- ДМФА – диметилформаид
- ДТА – дифференциально-термический анализ
- ЖРД – жидкостной ракетный двигатель
- ИПС – искровое плазменное спекание
- КМК – керамоматричный композит
- КПД – коэффициент полезного действия
- МУНТ – многослойные углеродные нанотрубки
- ОКР – область когерентного рассеяния
- ОУНТ – однослойные углеродные нанотрубки
- ПАВ – поверхностно-активное вещество
- ПВП – поливинилпирролидон
- ПВС – поливиниловый спирт
- ПЭМ – просвечивающий электронный микроскоп
- РФА – рентгенодифракционный анализ
- СЭМ – сканирующий электронный микроскоп
- ТКЛР – коэффициентом теплового расширения
- УЗ – ультразвуковой
- УНТ – углеродные нанотрубки

### Список литературы

1. Ершова О.В., Ивановский С.К., Чупрова Л.В., Бахаева А.Н. Современные композиционные материалы на основе полимерной матрицы // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2015. – № 4-1. – С. 14-18.
2. Васильев В.В. Композиционные материалы: Справочник / В.В. Васильев, В.Д. Протасов, В.В. Болотин [и др.]; под общ. ред. В.В. Васильева, Ю.М. Тарнопольского. — М.: Машиностроение, 1990. — 512 с.
3. Вашуков Ю.А. Технологические процессы производства аэрокосмических конструкций из композиционных материалов: лабораторный практикум / Ю.А. Вашуков, Т.А. Митрошкина. – Самара: Изд-во Самарского университета, 2016. – 76 с.
4. Федосова Н. А., Файков П. П., Попова Н. А., Зыонг Ч. Т. Т., Зараменских К. С., Совык Д. Н., Кольцова Э. М., Жариков Е. В. Влияние природы углеродных нанотрубок на структуру и прочность керамического композита // Стекло и керамика. – 2014. – № 2. – С. 12-16.
5. Федорова Н.А. Математическое моделирование плоских конструкций из армированных волокнистых материалов: диссертация ... д.ф-м.н.: 01.02.04 / Федорова Наталья Александровна. - Красноярск, 2017. – 238 с.
6. Калюжный С.В. Словарь нанотехнологических и связанных с нанотехнологиями терминов / С.В. Калюжный, В.И. Балабанов. – М.: Физматлит, 2010. – 528 с.
7. Петюкевич М.С. Оптимизация состава и процессов изготовления радиационно-защитного металломатричного композиционного материала с применением плазменного и ультразвукового воздействия: автореферат дис. ... к.т.н.: 01.04.07 / Петюкевич Мария Станиславовна. – Томск, 2018. – 23 с.
8. Каблов Е.Н. и др. Перспективные армирующие высокотемпературные волокна для металлических и керамических композиционных материалов // Труды ВИАМ. – 2013. – № 2. – С. 5.
9. Шевченко В.Г. Основы физики полимерных композиционных материалов. - М.: МГУ, 2010. – 99 с.

10. Бакунов В.С., Беляков А.В., Лукин Е.С., Шаяхметов У.Ш. Оксидная керамика: спекание и ползучесть: учеб. пособие. - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2007. – 583 с.
11. Chawla K.K. Processing of ceramic matrix composites. Ceramic matrix composites // Springer US. - 2003. - P. 107-138.
12. Cho J., Voccaccini A.R., Shaffer M.P. Ceramic matrix composites containing carbon nanotubes // Journal of Materials Science. – 2009. – V. 44. – I. 8. – P. 1934-1951.
13. Каблов Е.Н. Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года // Авиационные материалы и технологии. - 2012. -Т. 5. - С. 7-17.
14. Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой Ч. III. Микроструктура и процессы рекристаллизации в керамических оксидных материалах // Огнеупоры и техн. керамика. - 1996. - № 6. - С. 2-9.
15. Юров В.М., Гончаренко В.И., Олешко В.С., Гученко С.А. Толщина поверхностного слоя оксида алюминия // Символ науки. – 2021. – № 8-1. – С. 6-10.
16. Choi S. R., Bansal N.P. Strength, fracture toughness, and slow crack growth of zirconia/alumina composites at elevated temperature. – 2003. – № NASA/TM-2003-212108.
17. Chokshi A.H. Densification and high temperature deformation in oxide ceramics // Key Engineering Materials. – Trans Tech Publications Ltd, 2009. – V. 395. – P. 39-54.
18. Варрик Н.М., Ивахненко Ю.А., Максимов В.Г. Оксид-оксидные композиционные материалы для газотурбинных двигателей (обзор) // Труды ВИАМ. - 2014. - № 8. - 3 с.
19. Пат. 2526453 РФ МПК С04В 35/80, С04В 35/117, В82У 30/00. Керамический композиционный материал на основе алюмоокислородной керамики, структурированной наноструктурами tin.

20. Пат. 2563261 РФ МПК С04В 35/11. Шихта для керамического материала.
21. Матренин С.В., Слосман А.И. Техническая керамика: учеб. пособие // Томск: изд-во ТПУ, 2004. – 75 с.
22. Шанева А.С., Лёвина С.И., Кольцова Э.М., Попова Н.А. Исследование и математическое моделирование процесса получения керамоматричного композиционного материала на основе карбида кремния, модифицированного диоксидом циркония // Успехи в химии и химической технологии. – 2020. – Т. 34. – № 6(229). – С. 157-159.
23. Zirconia (ZrO<sub>2</sub> or Zirconium Oxide) Transformation Toughened [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.ceramcoceramics.com/materials/zirconia/zirconia.php> (дата обращения: 27.09.2022 г.).
24. Ge H. Y. et al. Effects of ZrO<sub>2</sub> fiber on the mechanical properties of nano-ZrO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic composite // Advanced Materials Research. – Trans Tech Publications Ltd, 2012. – V. 455. – P. 645-649.
25. Pat. 7723249 IPC С04В 35/486, С04В 35/488, В32В 18/00. Ceramic material for high temperature service.
26. Макарова Е.Н. Изучение закономерностей физико-химических процессов получения керамики на основе нанопорошка диоксида циркония, стабилизированного оксидами иттрия, церия и алюминия: диссертация ... к.т.н.: 05.16.06 / Макарова Екатерина Николаевна. – Пермь, 2016. – 135 с.
27. Пат. 2685604 РФ, МПК С04В 35/119, С04В 35/626, В82У 30/00. Способ получения плотной нанокерамики на основе оксида алюминия в системе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).
28. Hong J. et al. Spark plasma sintering and mechanical properties of ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites // Materials Letters. – 2000. – V. 43. – I. 1-2. – P. 27-31.
29. Oelgardt C., Anderson J., Heinrich J.G., Messing G.L. Sintering, microstructure and mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (AYZ) eutectic

composition ceramic microcomposites // Journal of the European Ceramic Society. – 2010. – V. 30. – I. 3. - P. 649-656.

30. Liu Z. et al. Microstructure and mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO directionally solidified eutectic ceramic prepared by laser 3D printing // Journal of Materials Science & Technology. – 2016. – V. 32. – I. 4. - P. 320-325.

31. Sayir A. et al. High temperature mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Fibers // MRS Online Proceedings Library. – 1994. – V. 365. – P. 21-27.

32. Akin I. Investigation of the microstructure, mechanical properties and cell viability of zirconia-toughened alumina composites reinforced with carbon nanotubes //Journal of the Ceramic Society of Japan. – 2015. – V. 123. – №. 1437. – P. 405-413.

33. Li S. et al. Microstructure and mechanical properties of ZrO<sub>2</sub> (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites prepared by spark plasma sintering //Particuology. – 2012. – V. 10. – I. 3. – P. 345-351.

34. Fu L. et al. Microstructure and mechanical properties of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped melt-grown Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> eutectic ceramic //Materials Science and Engineering: A. – 2017. – V. 703. – P. 372-379.

35. Sun J Abden M. J. et al. Correlation among composition, microstructure and mechanical properties of ZrO<sub>2</sub> (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite ceramics //International Journal of Materials Engineering Innovation. – 2015. – V. 6. – I. 2-3. – P. 170-184.

36. Самсонов Г.В. Тугоплавкие материалы // Порошковая металлургия. – 1967. – № 10. – С. 76–83.

37. Крутский Ю.Л. Разработка научных основ и технологии получения высокодисперсных порошков карбида бора, карбидов и диборидов переходных металлов с использованием нановолокнистого углерода: автореферат дис. ... д.т.н.: 05.16.06. / Крутских Юрий Леонидович. – Новочеркасск, 2022. – 18 с.

38. Sciti D., Silvestroni L., Mercatelli L., Sans J. L., Sani E. Suitability of ultra-refractory diboride ceramics as absorbers for solar energy applications // Solar Energy Materials and Solar Cells. – 2013. – V. 109. – P. 8-16.

39. Monteverde F., Bellosi A., Scatteia L. Processing and properties of ultrahigh temperature ceramics for space applications // *Materials Science and Engineering: A.* – 2008. – V.485. – I.1-2. – P. 415-421.
40. Wang X.G, Liu J.X, Kan Y.M., Zhang G.J. Effect of solid solution formation on densification of hot-pressed ZrC ceramics with MC (M=V, Nb, and Ta) additions // *Journal of the European Ceramic Society.* – 2012. – V.32. – I. 8. – P. 1795-1802.
41. Sun X., Han W., Liu Q., Hu P., Hong C. ZrB<sub>2</sub>-ceramic toughened by refractory metal Nb prepared by hot-pressing // *Materials Design.* – 2010. – V. 31. – I. 9. – P. 4427-4431.
42. Wang H., Chen D., Wang C.A., Zhang R., Fang D. Preparation and characterization of high-toughness ZrB<sub>2</sub>/Mo composites by hot-pressing process // *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials.* - 2009. – V. 27. – I. 6. – P. 1024-1026.
43. Gupta N., Mukhopadhyay A., Pavani K., Basu B. Spark plasma sintering of novel ZrB<sub>2</sub>-SiC-TiSi<sub>2</sub> composites with better mechanical properties // *Materials Science and Engineering: A.* – 2012. – V. 534. – P. 111-118.
44. Thévenot F., Boron carbide-a comprehensive review // *Journal of the European Ceramic society.* – 1990. – V. 6. – P. 205-225.
45. Житнюк С. В. Керамика на основе карбида кремния, модифицированная добавками эвтектического состава: диссертация ... к.т.н.: 05.17.11. / Житнюк Сергей Викторович. - Москва, 2015. – 174 с.
46. Иконникова О. П., Попова Н. А. Керамика из карбида кремния на связке из алюмомагнезиальной шпинели // *Успехи в химии и химической технологии.* – 2018. – Т. 32. – №. 2 (198). – С. 83-85.
47. Модин С.Ю., Попова Н.А., Лемешев Д.О., Лебедева Ю.Е., Чайникова А.С. Керамический материал на основе карбида кремния, модифицированный бором // *Успехи в химии и химической технологии.* - Т. XXXI. - 2017. - № 3. - с.72-74.

48. Low I.M. Ceramic matrix composites: Microstructure, properties and applications. - Woodhead Publishing, 2006. - 632 p.
49. Ichikawa H. High performance SiC fibers from polycarbosilane for high temperature applications // Key Engineering Materials. - Trans Tech Publications Ltd, 2007. - V. 352. - P. 59–64.
50. Justin J.F., Jankowlak A. Ultra High Temperature Ceramics: Densification, Properties and Thermal Stability // Aerospace Lab. - 2011. - I. 3. - P. 1-11.
51. Пат. 2297992 РФ, МПК C04B 35/80, C04B 35/577. Композиционный материал и изделие, выполненное из него.
52. Пат. 2388727 РФ, МПК C04B 35/80, C04B 35/577. Керамический композиционный материал.
53. Пат. 2392250 РФ, МПК C04B 35/577, C04B 35/80. Керамический композиционный материал.
54. Пат. 2397969 РФ, МПК C04B 35/80, C04B 35/577. Керамический композиционный материал.
55. Пат. 2447039 РФ, МПК C04B 35/80, C04B 35/577. Керамический композиционный материал.
56. Forquin P., Denoual C., Cottenot C. E., Hild F. Experiments and modelling of the compressive behaviour of two SiC ceramics //Mechanics of materials. – 2003. – V. 35. – I. 10. – P. 987-1002.
57. Pat. 104311090 CN, IPC C04B 35/80, C04B 35/565, C04B 35/56, C04B 35/622. Method for preparing Cf/ZrC-SiC superhigh-temperature ceramic composite material through hot-pressing sintering/precursor cracking process.
58. Zharikov E. V. et al. Preparation of SiC–MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>–Y<sub>3</sub>Al<sub>5</sub>O<sub>12</sub>-MWCNTs nanocomposites by spark plasma sintering //IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – IOP Publishing, 2017. – V. 175. – I. 1. – P. 1-6.
59. Pat. 103992115 CN, IPC C04B35/52, C04B 35/565, C04B 35/622. Method for preparing C/SiC-HfC carbon fiber reinforced ultrahigh-temperature ceramic matrix composite.

60. Pat. 103979974 CN, IPC C04B35/52, C04B 35/565, C04B 35/622. Preparation method of C/SiC-HfB<sub>2</sub>-HfC ultrahigh-temperature ceramic-based composite material.
61. Милосердов П. А. Получение литой керамики на основе тугоплавких силицидов и оксидов методом СВС-металлургии под давлением газа // диссертация ... к.т.н.: 01.04.17 / Милосердов Павел Александрович. – Черноголовка: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения Российской академии наук, 2014. – 137 с.
62. Технологии производства [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://proiz-teh.ru/kp-metal.html> (дата обращения: 13.10.2022).
63. Fan J.Y., Wu X.L., Chu P.K. Low-dimensional SiC nanostructures: fabrication, luminescence, and electrical properties // Progress in materials science. – 2006. – V. 51. – I. 8. – P. 983-1031.
64. Sharma R., Rao D.V. S., Vankar V.D. Growth of nanocrystalline  $\beta$ -silicon carbide and nanocrystalline silicon oxide nanoparticles by sol gel technique // Materials Letters. – 2008. - V. 62. – I. 17-18. - P. 3174-3177.
65. Мэттьюз Ф., Ролингс Р. Композиционные материалы. Механика и технология. – М.: Техносфера, 2004. – 408 с.
66. Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon // Nature. – 1991. – V. 354. – № 6348. – P. 56-58.
67. Елецкий А.В. Углеродные нанотрубки // Успехи физических наук. – 1997. – Т. 167. – № 9. – С. 945-972.
68. Popov V.N. Carbon nanotubes: properties and application // Materials Science and Engineering: R: Reports. – 2004. – V.43. – I. 3. – P. 61-102.
69. Yu M. F. et al. Strength and breaking mechanism of multiwalled carbon nanotubes under tensile load // Science. – 2000. - V. 287. – I. 5453. – P. 637-640.
70. Zhan G.D., Mukherjee A. Processing and characterization of nanoceramic composites with interesting structural and functional properties // Reviews on Advanced Materials Science. – 2005. – V. 10. – I. 3. – P. 185-196.

71. Siegel R. W. et al. Mechanical behavior of polymer and ceramic matrix nanocomposites // *Scripta Materialia*. – 2001. – V. 44. – I. 8. – P. 2061-2064.
72. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены: учеб. пособие. – М.: Логос, 2006. – 376 с.
73. Lourie O., Cox D.M., Wagner H.D. Buckling and collapse of embedded carbon nanotubes // *Physical Review Letters*. – 1998. – V. 81. – I. 8. – P. 1638.
74. Falvo M.R. et al. Bending and buckling of carbon nanotubes under large strain // *Nature*. – 1997. – V. 389. – I. 6651. – P. 582-584.
75. Laurent C., Peigney A. Carbon nanotubes in composite materials // *Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology*. – American Scientific Publishers, 2004. – V. 1. – I. 653. – P. 635-653.
76. Seife C. Tubes of pure carbon could be the key to super-strong materials // *Materials Today*. – 1999. – V. 1. – I. 2. – P. 25.
77. Cha S.I. et al. Strengthening and toughening of carbon nanotube reinforced alumina nanocomposite fabricated by molecular level mixing process // *Scripta Materialia*. – 2005. – V. 53. – I. 7. – P. 793-797.
78. Sheldon B.W., Curtin W.A. Tough to test // *Nature materials*. – 2004. – V. 3. – I. 8. – P. 505-506.
79. Matthews F.L., Rawlings R.D. *Composite materials. Engineering and science*. – Woodhead Publishing, 1999. – 480 p.
80. Саркисов П.Д., Орлова Л.А., Клименко Н.Н., Дулин В.Ю. Высококремнеземистый строительный материал, армированный углеродными нанотрубками // *Известия Волгоградского государственного технического университета*. – 2011. – № 2. – Вып. 8. – С. 155-159.
81. Коренков В. В., Столяров Р.А., Васюков В.М., Шуклинов А.В., Ходан А.Н. Физико-механические свойства керамического композита НОА/МУНТ // *Вестник Тамбовского государственного университета. Серия: Естественные и технические науки*. – 2011. – Т. 16 – Вып. 3. – С. 824-825.
82. Сыркин В.Г. *Материалы будущего: О нитевидных кристаллах металлов*. – М.: Наука, 1990. – 192 с.

83. Guo Y. et al. Effects of plasma surface modification on interfacial behaviors and mechanical properties of carbon nanotube-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites // *Applied Physics Letters*. – 2007. – V. 91. – I. 26. – P. 261903.
84. Hilding J. et al. Dispersion of carbon nanotubes in liquids // *Journal of dispersion science and technology*. – 2003. – V. 24. – I. 1. – P. 1-41.
85. Bandyopadhyaya R. et al. Stabilization of individual carbon nanotubes in aqueous solutions // *Nano letters*. – 2002. – V. 2. – I. 1. – P. 25-28.
86. Inam F. et al. Dimethylformamide: an effective dispersant for making ceramic-carbon nanotube composites // *Nanotechnology*. – 2008. – V. 19. – I. 19. – P. 195710.
87. Bahr J. L. et al. Functionalization of carbon nanotubes by electrochemical reduction of aryl diazonium salts: a bucky paper electrode // *Journal of the American chemical society*. – 2001. – V. 123. – I. 27. – P. 6536-6542.
88. Федосова Н.А., Файков П.П., Зараменских К.С., Попова Н.А., Жариков Е.В., Кольцова Э.М. Разработка дисперсионной среды на основе углеродных нанотрубок для армирования керамических материалов // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2012. – Т. 26. – № 1 (130). – С. 61-65.
89. Qin Y. et al. Concise route to functionalized carbon nanotubes // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2003. – V. 107. – I. 47. – P. 12899-12901.
90. Georgakilas V. et al. Organic functionalization of carbon nanotubes // *Journal of the American Chemical Society*. – 2002. – V. 124. – I. 5. – P. 760-761.
91. Chen J. et al. Solution properties of single-walled carbon nanotubes // *Science*. – 1998. – V. 282. – I. 5386. – P. 95-98.
92. Huang W. et al. Sonication-assisted functionalization and solubilization of carbon nanotubes // *Nano Letters*. – 2002. – V. 2. – I. 3. – P. 231-234.
93. Зараменских К.С. Получение углеродных нанотрубок и армированных керамических композитов: диссертация ... к.т.н.: 05.27.06 / Зараменских Ксения Сергеевна; РХТУ им. ДИ Менделеева. – Москва, 2012. – 174 с.

94. Пат. 2498957 РФ, МПК C04B 35/103, C04B 35/565. Композиционный керамический материал в системе  $\text{SiC-Al}_2\text{O}_3$  для высокотемпературного применения в окислительных средах.
95. Tripathi H.S. et al. Synthesis and densification of magnesium aluminate spinel: effect of MgO reactivity // *Ceramics International*. – 2003. – V. 29. – I. 8. – P. 915-918.
96. Сенина М.О., Лемешев Д.О. Получение порошка алюмомагнезиальной шпинели методом совместного осаждения // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2017. - Т. 31. - № 1(182). - С.75-76.
97. Файков П.П. Синтез и спекаемость порошков в системе  $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ , полученных золь-гель методом: автореферат дисс. ... к.т.н.: 05.17.11 / Файков Павел Петрович; РХТУ им. ДИ Менделеева. – Москва, 2007. – 17 с.
98. Сенина М.О. Исследование влияния уплотняющих добавок различного механизма действия на спекание керамики из алюмомагнезиальной шпинели: диссертация ... к.т.н.: 05.17.11 / Сенина Марина Олеговна; Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова Российской академии наук. – Москва, 2020. – 140 с.
99. Кащеев И. Д., Земляной К. Г. Производство шпинели // *Новые огнеупоры*. – 2017. – №. 3. – С. 127-133.
100. Войтович Р. Ф. Тугоплавкие соединения. Термодинамические характеристики: Справочник. – Киев: Наукова думка, 1971. – 157 с.
101. Войтович Р. Ф. Окисление карбидов и нитридов. – Киев: Наукова думка, 1981. — 192 с.
102. A. Malinge, A. Coupe, Y. Le Petitcorps, R. Pailler Pressureless sintering of beta silicon carbide nanoparticles // *Journal of the European ceramic society*. - 2012. - V. 32. - P. 4393-4400.
103. E. Elzbieta, W. Ptak, L. Stobierski Influence of sintering activators on structure of silicon carbide // *Solid state ionics*. - 2001. - V.141 – 142. - P. 523-528.
104. D.A. Ray, S. Kaur, R.A. Cutler Effect of additives on the activation energy for sintering of silicon carbide // *J. Am. Ceram. Soc.* - 2008. - V.91. -I.4. - P. 1135-1140.

105. Barick, P., Chakravarty D., Saha B.P. Effect of pressure and temperature on densification, microstructure and mechanical properties of spark plasma sintered silicon carbide processed with  $\beta$ -silicon carbide nanopowder and sintering additives // *Ceramics International*. - 2016. - V. 42. - P. 3836-3848.
106. Аввакумов Е.Г., Гусев А.А. Механические методы активации в переработке природного и техногенного сырья. - Новосибирск: Акад. Изд-во «Гео». – 2009. – 155 с.
107. Беляков А. В. Методы получения наноразмерных порошков из неорганических неметаллических материалов: учебное пособие для студентов высших учебных заведений, обучающихся по специальности "Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов". - Москва: РХТУ им. Д.И.Менделеева, 2011. - 191 с.
108. Зайцев Л.М. Забелин В.Н., Сахаров В.В. Получение малогидратированной гидроокиси циркония // *Журнал неорганической химии*. – 1972. – Т. 11. – № 1. – С. 60-65.
109. Сахаров В.В. Низкотемпературные технологии многокомпонентных материалов для инфракрасной, градиентной и волоконной оптики на основе гетерофазных маршрутов синтеза и структурирования: автореферат дисс. ... д.т.н.: 05.17.02 / Сахаров Вячеслав Васильевич; ОАО ВНИИХТ. - Москва, 2009. - 50 с.
110. Коровин С.С., Сахаров В.В., Донскова Т.В., Молчанова В.С. Гетерофазный метод синтеза оксидных сегнето- и пьезоматериалов // *Сборник физика и химия твердого тела*. – 1982. – С.45-52.
111. Энциклопедия современной техники. Строительство. Том 1. / под ред. Г.А. Караваяев. - Москва: Советская энциклопедия, 1964 - 544 с.
112. Broseghini M., Gelisio L., D’Incau M., Ricardo C.A., Pugno N.M., Scardi P. Modeling of the planetary ball-milling process: The case study of ceramic powders // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2016. – V. 36. – I. 9. – P. 2205-2212.
113. Шелаева Т. Б. Механохимическая активация стекольной шихты: диссертация ... к.т.н.: 05.17.11 / Шелаева Татьяна Борисовна; РХТУ им. Д.И. Менделеева. – Москва, 2015. – 133 с.

114. Pat. 6420293 US, IPC C04B 35/80. Ceramic matrix nanocomposites containing carbon nanotubes for enhanced mechanical behavior.
115. Жариков Е.В. и др. Композиционный материал на основе корунда, армированного углеродными нанотрубками // Стекло и керамика. - 2011. - № 3. - С. 12-16.
116. Pat. 4031397 JP, IPC C01B 31/02, C01F 7/02, C01G 3/02, B82B 3/00. Ceramic nanocomposite powder reinforced with carbon nanotubes and method for producing the same.
117. Pat. 2004096725 WO, IPC A47B 23/00, B32B 5/16, C01B 31/00, D01F 9/12; C04B. Single-walled carbon nanotube-ceramic composites and methods of use.
118. Pat. 20110124483 US, IPC B05D 3/00, C04B 28/00, C04B 35/10, C04B 35/468, C04B 35/52, C04B 35/56, C04B 35/565, C04B 35/584, C04B 35/80, C04B 35/82, C04B 35/84, C23C 16/00, C25D 5/00, H01B 1/04. Ceramic composite materials containing carbon nanotube-infused fiber materials and methods for production thereof.
119. Pat. 2014149007 WO, IPC C04B 35/111, C04B 35/117, C04B 35/486, C04B 35/488, C04B 35/565, C04B 35/587, C04B 35/626, C22C 21/00, C22C 26/00. Composite material with a homogeneous distribution of carbon nanotubes and a method for production of thereof j.
120. Pat. 102199032 CN, IPC C04B 35/10, C04B 35/622. Carbon nanotube reinforced alumina ceramic composite material and its preparation method.
121. Пат. № 2517146 РФ, МПК C04B 35/80. Керамический композиционный материал и способ его получения.
122. Wang X., Padture N.P., Tanaka H. Contact-damage-resistant ceramic/single-wall carbon nanotubes and ceramic/graphite composites // Nature materials. – 2004. – V. 3. – I. 8. – P. 539-544.
123. Keshri A. K. et al. Synthesis of aluminum oxide coating with carbon nanotube reinforcement produced by chemical vapor deposition for improved fracture and wear resistance // Carbon. – 2010. – V. 48. – I. 2. – P. 431-442.

124. Estili M. et al. The homogeneous dispersion of surfactantless, slightly disordered, crystalline, multiwalled carbon nanotubes in  $\alpha$ -alumina ceramics for structural reinforcement // *Acta Materialia*. – 2008. – V. 56. – I. 15. – P. 4070-4079.
125. Boccaccini A.R. et al. Electrophoretic deposition of carbon nanotube–ceramic nanocomposites // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2010. – V. 30. – I. 5. – P. 1115-1129.
126. Fu K. et al. Glass-coated individual dispersed MWNTs in Alumina & its high temperature stability // *Journal of Wuhan University of Technology-Materials Science Edition*. – 2009. – V. 24. – I. 4. – P. 647-650.
127. Yamamoto G. et al. A novel structure for carbon nanotube reinforced alumina composites with improved mechanical properties // *Nanotechnology*. – 2008. – V. 19. – I. 31. – P. 315708.
128. Ueda N. et al. Fabrication and mechanical properties of high-dispersion-treated carbon nanofiber/alumina composites // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2010. – V. 118. – I. 1381. – P. 847-854.
129. Индюков Д.С., Матренин С.В. Исследование структуры и свойств оксидной керамики, полученной прессованием и спеканием механически активированных порошков белого электрокорунда и глинозема // *Современное материаловедение: материалы и технологии новых поколений: сборник трудов Всероссийской школы-семинара с международным участием, г. Томск, 9-11 июня 2014г.* - Томск: Изд-во ТПУ, 2014. - С. 233-237.
130. Саблина Т.Ю., Савченко Н.Л., Мельников А.Г., Кульков С.Н. Спекание в вакууме керамики на основе  $ZrO_2$  // *Стекло и керамика*. - 1994. - № 5-6. - С. 27-29.
131. Балоян Б.М., Колмаков А.Г., Алымов М.И., Кротов А.М. Наноматериалы. Классификация, особенности свойств, применение и технологии получения. - Москва, 2007. - 125 с.
132. Токита М. Тенденции в развитии систем искрового плазменного спекания и технологии // *Журнал общества специалистов порошковых технологий*. - 1993. - № 30 (11). - С. 790-804.

133. Романова Р.Г. и др. Керамические материалы, синтезированные методом искрового плазменного спекания // Вестник Казанского технологического университета. – 2011. – № 11. – С. 34-38.
134. Song X., Liu X., Zhang J. Neck formation and self-adjusting mechanism of neck growth of conducting powders in spark plasma sintering // Journal of the American Ceramics Society. – 2006. – V. 82. – I. 2. – P. 494-500.
135. Анненков Ю.М., Акарачкин С.А., Ивашутенко А.С. Физический механизм искрового плазменного спекания керамики // Бутлеровские сообщения. – 2012. – Т. 30. – № 4. – С. 74-78.
136. Черник Г. и др. Измельчение и механическое легирование в планетарных мельницах // Наноиндустрия. – 2007. – № 5. – С. 32 – 35.
137. Васильев Л.С., Ломаева С.Ф. К анализу механизмов, ограничивающих дисперсность порошков, полученных методом механического измельчения // Физика металлов и металловедение. – 2002. – Т. 93. – № 2. – С. 1-9.
138. Лукасик В.А., Давыдова В.Н., Петрюк И.П. Полимерные композиции. Оборудование и технологии изготовления. – Москва, 2003. – 48 с.
139. Макаров Ю. И. Аппараты для смешения сыпучих материалов. - М.: Машиностроение, 1973. – 216 с.
140. Concas A., Lai N., Pisu M., Cao G. Modelling of comminution processes in Spex Mixer/Mill // Chemical Engineering Science. – 2006. – V. 61. – I. 11. – P. 3746-3760.
141. Кузьмич Ю.В., Коротков В.Г. Модель энергетических характеристик планетарной мельницы // Труды Кольского научного центра РАН. – 2015. – № 5 (31). – С. 380-384.
142. Белоглазов И.И., Иконников Д.А. Применение метода дискретных элементов для моделирования процесса измельчения горных пород в щековой дробилке // Известия высших учебных заведений. Приборостроение. – 2016. – Т. 59. – № 9. – С. 780-786.

143. Johansson M., Bengtsson, M., Evertsson, M., Hulthén, E. A fundamental model of an industrial-scale jaw crusher // *Minerals Engineering*. – 2017. – V. 105. – P.69-78.
144. Ghadiria M., Zhang Z. Impact attrition of particulate solids. Part 1: A theoretical model of chipping // *Chemical Engineering Science*. – 2002. – V. 57. – P. 3659-3669.
145. Quist J., Evertsson C.M. Cone crusher modelling and simulation using DEM // *Minerals Engineering*. – 2016. – V. 85. – P. 92-105.
146. X.P. Li, A.Y.C. Nee, Y.S. Wong, H.Q. Zheng. Theoretical modelling and simulation of milling forces // *Journal of Materials Processing Technology*. - 1999. - V. 89-90. - P. 266-272.
147. Chiu, L.N.S., Falzon, B.G., Boman,R., Chen B., Yan, W. Finite element modelling of composite structures under crushing load // *Composite Structures*. – 2015. – V.131. – P. 215-228.
148. Mostafa Nakach, Jean-René Authelin, Christophe Agut. New approach and practical modelling of bead milling process for the manufacturing of nanocrystalline suspensions // *Journal of Pharmaceutical Sciences*. – 2017. - V. 106. - P. 1889-1904.
149. Toni Kojovic, Fengnian Shi, Matthew Brennan. Modelling of vertical spindle mills. Part 2: Integrated models for E-mill, MPS and CKP mills // *Fuel*. – 2015. – V. 143. – P. 602-611.
150. Francois K. Mulenga. Sensitivity analysis of Austin’s scale-up model for tumbling ball mills – Part 2. Effects of full-scale milling parameters // *Powder Technology*. – 2017. – V.317. – P. 6-12.
151. Hakan Dundar, Hakan Benzer, Namık Aydogan. Application of population balance model to HPGR crushing // *Minerals Engineering*. – 2013. – V.50-51. - P.114-120.
152. Gauti Asbjörnsson, Magnus Bengtsson, Erik Hulthén, Magnus Evertsson. Modelling of discrete downtime in continuous crushing operation // *Minerals Engineering*. – 2016. – V. 98. – P. 22-29.

153. Кольцова Э.М., Бабкин М.А., Женса А.В. Определение параметров модели для поиска диаметра частиц, устойчивых к дроблению // Вестник международной академии системных исследований. Информатика, экология, экономика. - 2022. - № 24. - С. 100-104.
154. Иванников А.И., Кольцова Э.М. Расчёт устойчивого к дроблению размера частиц при дроблении карбида кремния с добавками // Успехи в химии и химической технологии. – 2019. – Т. 33. – № 11 (221). – С. 44-46.
155. Frenkel J.A. Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension // J. Phys. – 1995. – Т. 9 – №. 5. – P. 385.
156. Kingery W.D., Berg M. Study of the initial stages of sintering solids by viscous flow, evaporation-condensation, and self-diffusion // Journal of Applied Physics. – 1995. – V. 26. – I. 10. – P. 1205-1212.
157. Coblenz W.S., Dynys J.M., Cannon R.M., Coble R.L. Initial stage solid state sintering models. A critical analysis and assessment // Sintering Processes. Materials Science Research. – 1980. – V. 13. – P. 141-157.
158. Coble R.L. Sintering crystalline solids. I. Intermediate and final state diffusion models // Journal of applied physics. – 1961. – V. 32. – I. 5. – P. 787-792.
159. Ashby M.F. A first report on sintering diagrams // Acta Metallurgica. – 1974. – V. 22. – I. 3. – P. 275-289.
160. Exner H.E. Principles of Single Phase Sintering. Reviews on powder metallurgy and physical ceramics. - 1979. – V. 1. – I. 1-4. – P. 251.
161. Swinkels F.B., Ashby M.F. A Second report on sintering diagram // Acta Metallurgica. – 1981. - V. 29. – I. 2. – P. 259-281.
162. Svoboda J., Riedel H., Zipse H. Equilibrium pore surfaces, sintering stresses, and constitutive equations for the intermediate and late stages of sintering – I. computation of equilibrium surfaces // Acta metallurgica et materialia. – 1994. – V. 42. – I. 2. – P. 435-443.
163. German R.M., Sintering theory and practice. – Wiley, 1996. – 568 p.
164. Kang S.J.L., Sintering: densification, grain growth and microstructure. – Elsevier, 2004. – 261 p.

165. Фридберг И.Д. Расчет параметров спекания в связи с соотношениями реологической теории // Порошковая металлургия. - 1983. - № 4. - С. 26-30.
166. Ковтун В.И., Курдюмов А.В., Зелявский В. Б. и др. Фазовые и структурные превращения при спекании вюрцитного нитрида бора в ударных волнах // Порошковая металлургия. - 1992. - № 12. - С. 38-42.
167. Скороход В.В., Солонин С.М. Физико-металлургические основы спекания порошков. – Металлургия, 1984. - 159 с.
168. Френкель Я.И. Кинетическая теория жидкостей. - Л: Наука, 1975. - 213 с.
169. Френкель Я.И. Вязкое течение в кристаллических телах // Журнал экспериментальной и теоретической физики. - 1946. – Т. 16. – № 1. – С. 29-34.
170. Mackenzie J.K. The elastic contacts of a solid containing spherical holes // Proceedings of the Physical Society. Section B. – 1950. – V. 63. – I. 1. – P. 2-11.
171. Herring C. Surface tension as a motivation for sintering // The Physics of Powder Metallurgy. - 1951. - P. 143-179.
172. Пинес Б.Я. Очерки по металлофизике. - Харьков: изд-во ХГУ, 1961. - 316 с.
173. Gladkich N.T., Niedermager R., Spiegel K. Nachweis grober Schmelzpunkternierungen bei dunnen Metallschichten // Physica Status Solidi. – 1996. - V. 15. – P. 181-192.
174. Skorokhod V.V., Olevsky E.A., Shtern M.B. The continuum theory of sintering: model and application // Journal of Science of Sintering. - 1991. – V. 23. - I. 2. – P. 79-91.
175. Манохин А.И. Развитие порошковой металлургии. - М.: Наука, 1988. – 74 с.
176. Гегузин Я.Е., Кагановский Ю.С. Диффузионные процессы на поверхности кристалла. - М.: Энергоатомиздат, 1984. - 124 с.
177. Mackenzie J.K., Shuttleworth R. A phenomenological theory of sintering // Proceedings of the Physical Society. Section B. – 1949. – V. 62. – P. 833.

178. Scherrer G.W. Sintering of low-density glasses: I, theory // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1977. – V. 60. – № 5-6. – P. 236-239.
179. Pan J. Modelling sintering at different length scales // *International Materials Reviews*. – 2003. – V. 48. – P. 69–89.
180. Matsubara H. Computer Simulation Studies on Sintering and Grain Growth // *Journal of the Ceramic Society of Japan*. – 2005. – V. 113. - I. 1316. - P. 263-268.
181. Zhu H.L., Averbach R.S. Sintering processes of two nanoparticles: a study by molecular // *Philosophical Magazine Letters*. – 1996. – V. 73. - № 1. – P. 27-33.
182. Ogata S. et al. Role of atomic charge transfer on sintering of TiO<sub>2</sub> nanoparticles: Variable-charge molecular dynamics // *Journal of Applied Physics*. – 2000. – V. 88. – № 10. – P. 6011-6015.
183. Анненков Ю.М., Акарачкин С.А., Ивашутенко А.С. Механизм искрового плазменного спекания керамики // *Бутлеровские сообщения*. – 2012. – Т. 30. – № 4. – С. 74-78.
184. Pan J., Cocks A.C.F. A numerical technique for the analysis of coupled surface and grain-boundary diffusion // *Acta metallurgica et materialia*. – 1995. – V. 43. – I. 4. – P. 1395-1406.
185. Pan J., Cocks A.C.F., Kucherenko S. Finite element formulation of coupled grain-boundary and surface diffusion with grain-boundary migration // *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*. – 1997. – V. 453. – I. 1965. – P. 2161-2184.
186. Martínez-Herrera J.I., Derby J.J. Viscous sintering of spherical particles via finite element analysis // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1995. – V. 78. – I. 3. – P. 645-649.
187. Zhou H., Derby J.J. An assessment of a parallel, finite element method for three-dimensional, moving-boundary flows driven by capillarity for simulation of viscous sintering // *International Journal for Numerical Methods in Fluids*. – 2001. – V. 36. – I. 7. – P. 841-865.

188. Van de Vorst A. Numerical simulation of viscous sintering by a periodic lattice of a representative unit cell // *Journal of the American Ceramic Society*. – 1998. – V. 81. – I. 8. – P. 2147-2156.
189. Kazaryan A., Wang Y., Patton B.R. Generalized phase field approach for computer simulation of sintering: incorporation of rigid-body motion // *Scripta materialia*. – 1999. – V. 41. – I. 5. – P. 487-492.
190. Wang Y.U. Computer modeling and simulation of solid-state sintering: A phase field approach // *Acta materialia*. – 2006. – V. 54. – I. 4. – P. 953-961.
191. Bordere S. Original monte carlo methodology devoted to the study of sintering processes // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2002. – V. 85. – I. 7. – P. 1845-1852.
192. Tikare V., Braginsky M., Olevsky E. A. Numerical simulation of solid-state sintering: I, sintering of three particles // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2003. – V. 86. – I. 1. – P. 49-53.
193. Mori K., Matsubara H., Noguchi N. Micro–macro simulation of sintering process by coupling Monte Carlo and finite element methods // *International journal of mechanical sciences*. – 2004. – V. 46. – I. 6. – P. 841-854.
194. Jagota A., Dawson P.R. Micromechanical modeling of powder compacts-II. Truss formulation of discrete packings // *Acta Metallurgica*. – 1988. – V. 36. – I. 9. – P. 2563-2573.
195. Parhami F., McMeeking R.M. A network model for initial stage sintering // *Mechanics of materials*. – 1998. – V. 27. – I. 2. – P. 111-124.
196. Wonisch A., Kraft T., Riedel H. Multi-scale simulations of rearrangement effects and anisotropic behaviour during sintering // *Advances in Science and Technology*. – Trans Tech Publications Ltd. - 2006. – V. 45. – P. 530-538.
197. Khajeh E., Maijer D. M. Permeability of dual structured hypoeutectic aluminum alloys // *Acta materialia*. – 2011. – V. 59. – №. 11. – P. 4511-4524.
198. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2014617131. Симулятор процессов спекания порошков на основе метода дискретного элемента.

199. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2014613517. Параллельная программа двухмерного моделирования процессов плавления многокомпонентных порошков при селективном лазерном спекании на основе многокомпонентной и многофазной гидродинамической модели GIMM\_APP\_Powder\_2D программного комплекса GIMM\_NANO, версия 1.0.

200. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2016619123. Прикладное программное обеспечение опытного образца прессы для искрового плазменного спекания.

201. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2017613866. Расчет режимов превращения в условиях электроимпульсного нагрева, ассистированного с квазистатическим нагружением.

202. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2014611813. Система послойной визуализации и анализа, тепловых полей математических моделей для технологии искрового плазменного спекания.

203. Manière C., Durand L., Weibel A., Estournès C. A predictive model to reflect the final stage of spark plasma sintering of submicronic  $\alpha$ -alumina // *Ceramics International*. – 2016. – V. 42. – I. 7. – P. 9274-9277.

204. Olevsky E.A. et al. Fundamental aspects of spark plasma sintering: ii. finite element analysis of scalability // *Journal of the American Ceramic Society*. – 2012. – V. 95. – I. 8. – P. 2414-2422.

205. Cincotti A., Locci A.M., Orrù R., Cao G. Modeling of SPS apparatus: temperature, current and strain distribution with no powders // *AIChE journal*. – 2007. – V. 53. – I. 3. – P. 703-719.

206. Бураго Н.Г., Никитин И.С., Якушев В.Л. Численное моделирование спекания порошковых материалов под действием подвижного лазерного импульса // *Вестник кибернетики*. – 2014. – №. 3 (15). – С. 12-23.

207. Olevsky E.A., Kandukuri S., Froyen L. Consolidation enhancement in spark-plasma sintering: Impact of high heating rates // *Journal of Applied Physics*. – 2007. – V. 102. – I. 11. – P. 114913.

208. Diatta J., Antou G., Pradeilles N., Maître A. Numerical modeling of spark plasma sintering - discussion on densification mechanism identification and generated porosity gradients // *Journal of the European Ceramic Society*. – 2017. – V.37. – I. 15. – P. 4431-5136.
209. Martins D., Grumbach F., Manière C., Sallot P., Mocellin K., Bellet M., Estournès C. In-situ creep law determination for modeling Spark Plasma Sintering of TiAl 48-2-2 powder // *Intermetallics*. – 2017. – V. 86. – P. 147-155.
210. Deng S., Li R., Yuan T., Xie S., Zhang M., Zhou K., Cao P. Direct current-enhanced densification kinetics during spark plasma sintering of tungsten powder // *Scripta Materialia*. – 2018. – V. 143. – P. 25-29.
211. Heian E.M., Feng A., Munir Z.A. A kinetic model for the field-activated synthesis of MoSi<sub>2</sub>/SiC composites: simulation of SPS conditions // *Acta Materialia*. – 2002. – V. 50. – P. 3331-3346.
212. Siddiqui M.U., Arif A.F., Nouari S., Khan M.S. Constitutive modeling of elastoplasticity in spark-plasma sintered metalmatrix nanocomposites // *Materials Science & Engineering A*. – 2017. – V. 689. – P. 176-188.
213. Кольцова Э.М., Гаврилов Ю.В., Дигуров Н.Г., Скудин В.В., Байчток Ю.П., Абубакарова Е.А., Женса А.В., Мещерякова Т.В. Разработка новой технологии получения углеродных нанотрубок и чистого водорода путем каталитического пиролиза углеводородного сырья в реакторе непрерывного действия // *Современные наукоемкие технологии*. – 2010. – № 7. – С. 141-146.
214. Скичко Е.А., Ломакин Д.А., Гаврилов Ю.В., Кольцова Э.М. Экспериментальное исследование синтеза углеродных нанотрубок на железо-кобальт-алюминиевых катализаторах // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2011. – Т. 25. - № 1(117). – С. 76-80.
215. Скичко Е.А., Ломакин Д.А., Гаврилов Ю.В., Кольцова Э.М. Экспериментальное исследование кинетических закономерностей синтеза углеродных нанотрубок каталитическим пиролизом газовых смесей переменного состава // *Фундаментальные исследования*. – 2012. – № 3-2. – С. 414-418.

216. Skichko E., Koltsova E., Shaneva A. Synthesis of carbon nanotubes by chemical vapor deposition of CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> mixtures: experimental study and computer modeling // International Multidisciplinary Scientific GeoConference: SGEM. – 2020. – V. 20. – I. 6.1. – P. 133-140.
217. Кржижановская М.Г., Фирсова В.А., Бубнова Р.С. Применение метода Ритвельда для решения задач порошковой дифрактометрии: учеб. пособие. – СПб.: Санкт-Петербургский университет, 2016. – 67 с.
218. Стрелов К.К. Теоретические основы технологии огнеупорных материалов: учеб. пособие / К.К. Стрелов, И.Д. Кащеев. – М.: Metallurgy, 1996. – 608 с.
219. ГОСТ 2409-95 Огнеупоры. Метод определения кажущейся плотности, открытой и общей пористости, водопоглощения.
220. ГОСТ 25.506-85 Расчеты и испытания на прочность. Методы механических испытаний металлов. Определение характеристик трещиностойкости (вязкости разрушения) при статическом нагружении.
221. ГОСТ 9450-76 Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников.
222. ГОСТ 8462-85. Методы определения пределов прочности при сжатии и изгибе.
223. ГОСТ 6130-71 Металлы. Методы определения жаростойкости.
224. Пригожин И.Р., Стенгек И. Порядок из хаоса. - М.: Прогресс, 1986. – 280 с.
225. Кольцова Э.М., Гордеев Л.С. Методы синергетики в химии и химической технологии: Учебное пособие для вузов. – М.: Химия, 1999. – 256 с.
226. Кафаров В.В., Дорохов И.Н., Кольцова Э.М. Системный анализ процессов химической технологии. Энтروпийный и вариационный методы неравновесной термодинамики в задачах химической технологии. – Наука, 1988. – 367 с.

227. Koltsova E.M. et al. To the question of determining the limiting particle size of corundum during grinding // *International Journal of Mechanical Engineering and Robotics Research*. – 2020. – V. 9. – I. 2. – P. 207-211.
228. Wang Q.J. Using genetic algorithms to optimise model parameters // *Environmental Modelling & Software*. – 1997. – V. 12. – I. 1. – P. 27-34.
229. Rashedi E., Nezamabadi-Pour H., Saryazdi S. GSA: A gravitational search algorithm // *Information Sciences*. – 2009. – V.179. – I. 13. – P. 2232-2248.
230. Гегузин Я. Е. Физика спекания. - М.: Наука – 1984. – 312 с.
231. Кафаров В.В. Системный анализ процессов химической технологии. Процессы массовой кристаллизации из растворов и газовой фазы / В.В. Кафаров, И.Н. Дорохов, Э.М. Кольцова. – М.: Наука, 1983. – 368 с.
232. Кольцова Э.М., Федосова Н.А., Балашкина Ю.А. Новый метод разностной аппроксимации решения для задач механики сплошных сред // *Успехи в химии и химической технологии*. – 2014. – Т. 28. – № 1 (150). – С. 64-66.
233. Fedosova N.A. et al. Spark Plasma Sintering Simulation of Alumina Composite Modified with Carbon Nanotubes // *Chemical Engineering Transactions*. – 2016. – V. 52. – P. 979-984.
234. Федосова Н.А. Разработка и математическое моделирование процесса получения керамоматричного композита, армированного углеродными нанотрубками: диссертация ... к.т.н.: 05.17.08 / Федосова Наталья Алексеевна; РХТУ им. Д.И. Менделеева. - Москва, 2016. – 270 с.
235. Пригожин И. Химическая термодинамика / И. Пригожин, Р. Дефэй. – Новосибирск: Наука, 1966. – 512 с.
236. Кольцова Э.М., Третьяков Ю.Д., Гордеев Л.С. Нелинейная динамика и термодинамика необратимых процессов в химии и химической технологии – М.: Химия, 2001. – 408 с.
237. Кольцова Э.М., Скичко А.С., Женса А.В. Численные методы решения уравнений математической физики и химии. - М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. – 224 с.

238. Mamonova N.V. et al. Mathematical modelling of the process of spark plasma sintering of a ceramic material composite  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ , modified by carbon nanotubes // Chemical Engineering Transactions. – 2018. – V. 70. – P. 1759-1764.

239. Abavare E.K., Iwata J.I., Yaya A., Oshiyama A. Surface energy of Si(110)- and 3C-SiC(111)-terminated surfaces // Physica Status Solidi. – 2014. – V. 251. – I. 7. – P. 1408-1415.

240. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2021663707. Программный модуль процесса искрового плазменного спекания композита SiC-УНТ.

241. Шанёва А.С., Попова Н.А., Кольцова Э.М. Исследование и математическое моделирование процесса получения керамического композиционного материала SiC-УНТ // Успехи в химии и химической технологии. – 2017. – Т. 31. – № 8 (189). - С. 42-44.

**Приложение 1. Свидетельство государственной регистрации программы для  
ЭВМ**

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



**СВИДЕТЕЛЬСТВО**

о государственной регистрации программы для ЭВМ

**№ 2021663707**

**«Программный модуль процесса искрового плазменного спекания композита SiC-УНТ»**

Правообладатель: *Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева) (RU)*

Авторы: *Шанева Анна Сергеевна (RU), Кольцова Элеонора Моисеевна (RU)*

Заявка № **2021662843**

Дата поступления **13 августа 2021 г.**

Дата государственной регистрации

в Реестре программ для ЭВМ **20 августа 2021 г.**



*Руководитель Федеральной службы  
по интеллектуальной собственности*

*Г.П. Ивлиев*

Г.П. Ивлиев