

УДК 546.519.633

Мамонова Н.В., Попова Н.А., Скудин В.В., Кольцова Э.М.

## РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ИСКРОВОГО ПЛАЗМЕННОГО СПЕКАНИЯ КЕРАМОМАТРИЧНОГО КОМПОЗИТА $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$ , МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ

**Мамонова Наталья Владимировна**, студентка 4 курса бакалавриата факультета информационных технологий и управления, e-mail: mamonovanatasha@gmail.com;

**Попова Нелля Александровна**, старший преподаватель кафедры химической технологии керамики и огнеупоров;

**Скудин Валерий Всеволодович**, к.т.н., доцент кафедры химической технологии углеродных материалов;

**Кольцова Элеонора Моисеевна**, д.т.н., профессор, заведующая кафедрой информационных компьютерных технологий;

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва, Россия  
125480, Москва, ул. Героев Панфиловцев, д. 20

*Создание композитов на основе корундо-циркониевой керамики является одной из интенсивно развиваемых областей современного материаловедения ввиду уникального сочетания свойств, которыми могут обладать такие материалы, при этом использование нанотрубок в качестве модифицирующей добавки позволяет существенно улучшать механические, тепло- и электропроводящие свойства керамик, а также снижать температуру спекания. На основе метода искрового плазменного спекания получен керамоматричный композит  $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$ , модифицированный углеродными нанотрубками. Разработана математическая модель процесса искрового плазменного спекания, описывающая изменение пористости порошковой прессовки.*

**Ключевые слова:** композиционный материал, керамика, оксид алюминия, оксид циркония, оксид иттрия, углеродные нанотрубки, искровое плазменное спекание, математическое моделирование.

## DEVELOPMENT OF THE MATHEMATICAL MODEL OF THE PROCESS OF SPARK PLASMA SINTERING OF THE CERAMIC MATRIX COMPOSITE $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$ MODIFIED BY CARBON NANOTUBES

Mamonova N.V., Popova N.A., Skudin V.V., Koltsova E.M.

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia

*Creation of composites based on corundum-zirconium ceramics is one of the intensively developed areas of modern materials science, in view of the unique combination of properties that such materials can possess, while the use of nanotubes as a modifying additive makes it possible to significantly improve the mechanical, heat and electrically conductive properties of ceramics, and also reduce the sintering temperature. Based on the method of spark plasma sintering, a ceramic matrix  $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$  composite modified with carbon nanotubes was obtained. The mathematical model of the process of spark plasma sintering is developed. This model can describe the change in the porosity of the powder compact.*

**Keywords:** composite material, ceramic, aluminum oxide, zirconium oxide, yttrium oxide, carbon nanotubes, spark plasma sintering, mathematical modeling.

### Введение

Искровое плазменное спекание – это технология спекания, использующая одноосную силу и пульсирующий направленный электрический ток при низком атмосферном давлении для получения большой скорости консолидации порошка. Это позволяет применять высокие скорости нагрева и охлаждения, позволяющие увеличить уплотнение за счет способствования диффузионным механизмам роста зерна и сохраняющие внутренние свойства наночастиц порошка в конечном плотном изделии.

Целью данной работы является математическое моделирование процесса искрового плазменного спекания керамоматричного композиционного материала, армированного углеродными нанотрубками, для последующей оптимизации параметров спекания и получения композитов с нулевой пористостью и высокими прочностными характеристиками.

### Экспериментальная часть

Задача эксперимента состояла в синтезе композиционного материала на основе  $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$  и углеродных нанотрубок (УНТ). Содержание углеродных нанотрубок составляло 0,5 и 1% об., были использованы жесткие и мягкие УНТ. В результате получен композит с равнокристаллитной структурой и равномерным распределением нанотрубок в матрице.

Процесс получения состоял из следующих стадий:

– с помощью метода обратного гетерофазного осаждения и термообработки приготовление композита  $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$ , который имеет тройную эвтектику в соотношении 52,3% – 39,44% – 8,25%;

– диспергирование УНТ проводилось ультразвуковым воздействием в водном растворе поливинилового спирта (1%);

- гомогенизация суспензии  $Al_2O_3-ZrO_2-Y_2O_3$ -УНТ с использованием планетарной мельницы;
- сушка композитного порошка;
- искровое плазменное спекание при остаточном давлении 20 кН и различных температурных режимах и с различной выдержкой (таблица 1).

Таблица 1. Режимы спекания образцов

Вид и содержание УНТ, %	Температура спекания, °С	Время выдержки, мин	Время нагрева, мин
0,5% жесткие	1650	5	3
1% жесткие	1600	10	3
1% мягкие	1600	7	3

Исходные УНТ получены газофазным синтезом с использованием железо-кобальтового катализатора при температуре синтеза 775°С. В работе использовались следующие виды трубок:

- УНТ-Ж – углеродные нанотрубки, модифицированные путем обработки в смеси серной и азотной (1:1) кислот (термообработка при 110°С в течение 6 часов) – «жесткое» окисление;
- УНТ-М – углеродные нанотрубки, модифицированные путем обработки в смеси серной и азотной (8:5) кислот (термообработка при 60°С в течение 2 часов) – «мягкое» окисление.

Согласно литературным данным [1] при обработке в мягких условиях происходит незначительная функциолизация поверхности УНТ гидроксильными группами. Окисление в жестких условиях приводит к значительной степени функциолизации поверхности, присутствуют не только гидроксильные, а также карбоксильные и кетонные группы. Внедрение функциональных групп происходит не только на внешней поверхности УНТ, но и на внутренней, то есть, на стенках пор.

После спекания образцов были измерены следующие свойства: средняя плотность, водопоглощение и открытая пористость (таблица 2).

Таблица 2. Свойства полученных образцов

Вид и содержание УНТ, %	Водопоглощение, %	Открытая пористость, %	Плотность, г/см <sup>3</sup>
0,5% жесткие	0	0	4,6
1% жесткие	0	0	4,78
1% мягкие	0	0	4,69

Полученные свойства позволяют сказать о том, что был получен беспористый композит, который не поглощает воду.

#### Математическое моделирование процесса искрового плазменного спекания

Установление факта зависимости физико-механических свойств композитов от пористости материала позволяет использовать эту

характеристику в качестве основы построения математической модели. При составлении математического описания изменения пористости порошкового тела при искровом плазменном спекании физико-химическая сущность протекающих процессов учитывалась за счет включения в модель следующих параметров: темп нагрева, максимальная температура нагрева, время выдержки при максимальной температуре, содержание УНТ в композите, текущее состояние порошковой прессовки (текущая температура, текущий размер пор).

Для описания процесса уменьшения пористости в процессе спекания введем функцию распределения пор по размерам  $f(t, l)$ , где  $t$  – время [с],  $l$  – диаметр поры [см].

Эта функция отражает состояние порошковой прессовки в момент времени  $t$ . Основное уравнение, описывающее процесс уменьшения размера пор [2], имеет вид:

$$\frac{\partial f}{\partial t} - \frac{\partial f \eta(t, l)}{\partial l} = 0, \quad (1)$$

$$t \in [0; T],$$

$$l \in [0; L],$$

где  $\eta$  – скорость зарастания поры, см/с.

Для первой стадии спекания (стадии нагрева) движущую силу процесса уменьшения пор составляет текущий диаметр поры ( $l$ ), скорость нагрева ( $\Delta T/\Delta t$ ), текущая температура ( $T$ ), объемная доля УНТ ( $V_{CNT}$ ). Для второй стадии – разность температуры спекания  $T_{max}$  и температуры изменения скорости усадки  $T_{\Delta l}$ . Введены следующие соотношения:

$$\eta_1 = k_1 \left( \frac{\Delta T}{\Delta t} \right)^{m_1}, \quad (2)$$

$$\eta_2 = k_2 (T_{max} - T_{\Delta l})^{m_2}, \quad (3)$$

$$\begin{cases} k_1 = a_1 + b_1 \sqrt{l^3} + c_1 T \\ a_1 = a_{10} + b_{10} V_{CNT} + c_{10} V_{CNT}^2 \end{cases}, \quad (4)$$

$$\begin{cases} k_2 = a_2 + b_2 \sqrt{l^3} \\ a_2 = a_{20} + b_{20} V_{CNT} + c_{20} V_{CNT}^2 \end{cases}, \quad (5)$$

где  $\eta_1$  и  $\eta_2$  – скорости уменьшения размера поры на 1-й и 2-й стадиях спекания, см/с;

$k_1$  и  $k_2$  – феноменологические коэффициенты, учитывающие зависимость скорости уменьшения поры от количества УНТ  $V_{CNT}$  (параметры  $a_1$  и  $a_2$ ), текущего размера поры  $l$  и текущей температуры в камере печи  $T$ ;

$m_1$  и  $m_2$  – константы, характеризующие степень отклонения системы от равновесия для 1-й и 2-й стадий спекания, соответственно.

Для решения уравнения (1) использовалась абсолютно устойчивая схема разностной аппроксимации – «Z-схема» (схема имеет второй порядок аппроксимации по времени  $t$  и координате) [3].

Разностная схема имеет вид:

$$\frac{f_j^{n+1} - f_j^n}{\Delta t} - \frac{1}{2} \left( \frac{f_{j+1}^{n+1} \eta_{j+1}^{n+1} - f_j^{n+1} \eta_j^{n+1}}{\Delta l} + \frac{f_j^n \eta_j^n - f_{j-1}^n \eta_{j-1}^n}{\Delta l} \right) = 0, \quad (6)$$

где  $\Delta t$  – шаг по времени;

$\Delta l$  – шаг по координате (размеру поры);

$n$  – номер расчётной точки на оси времени;

$j$  – номер расчётной точки на оси координаты.

Разностная схема (6) является неявной и в силу ее абсолютной устойчивости на ее решении не сказывается величина отношения  $\Delta t/\Delta l$ .

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 (6) согласно данному допущению:

$$f(t=0, l) = f^0(l) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(l-\mu)^2}{2\sigma^2}}, \quad (7)$$

где  $\sigma$  – среднеквадратичное отклонение распределения;

$\mu$  – средний диаметр пор, см.

Правое граничное условие соответствует отсутствию пор максимального диаметра  $L_{\max}$ :

$$f(t, l = L_{\max}) = 0. \quad (8)$$

Расчетное значение пористости вычислялось согласно формулам:

$$V_{\text{пор}} = \int_0^{L_{\max}} \frac{4\pi}{3} \left(\frac{l}{2}\right)^3 f(l) dl, \quad (9)$$

$$\varepsilon = \frac{V_{\text{пор}}}{V_{\text{пор}} + V_{\text{ТВ}}} 100\%, \quad (10)$$

где  $V_{\text{пор}}$  – суммарный объём пор в образце, см<sup>3</sup>;

$V_{\text{ТВ}}$  – объём твёрдого материала образца без учёта пор, см<sup>3</sup>;

$\varepsilon$  – пористость образца, %.

### Заключение

Полученная математическая модель может быть в дальнейшем использована для проведения численных экспериментов по искровому плазменному спеканию для определения изменения функции распределения пор по размерам, изменения среднего диаметра поры и общей пористости порошковой прессовки в каждый момент времени.

### Список литературы

1. Полякова Ю.А., Мячина М.А., Гаврилова Н.Н. Функционализация углеродных нанотрубок для создания дисперсной системы ZrO<sub>2</sub>-УНТ // Успехи в химии и химической технологии. 2016. Т. 30, № 1. С. 87-89.
2. Fedosova N.A., Koltsova E.M., Zharikov E.V., Mitrichev I.I., Shaneva A.S. Spark plasma sintering simulation of alumina composite modified with carbon nanotubes // Chemical Engineering Transactions. 2016. V. 52. P. 979-984.
3. Федосова Н.А. Разработка и математическое моделирование процесса получения керамоматричного композита, армированного углеродными нанотрубками: дис. ... канд. тех. наук. М., 2016. 270 с.