

УДК 536.421.5:539.4

## УСЛОВИЯ ОБРАЗОВАНИЯ ПУЗЫРЕЙ В МЕЖЗЕРЕННОМ СЛОЕ СТЕКЛОФАЗЫ ПРИ СПЕКАНИИ КЕРАМИКИ

Д. Н. Карпинский, Г. И. Панчихина

Научно-исследовательский институт механики и прикладной математики  
при Ростовском государственном университете, 344090 Ростов-на-Дону

Представлены результаты расчетов эволюции распределения концентрации газа в межзеренном слое стеклофазы при ее остывании от температуры спекания до комнатной температуры. Расчеты проведены для двух стадий охлаждения стеклофазы. Результаты расчетов позволяют сделать выводы, что растворение газа в межзеренном слое стеклофазы приводит к существенному смягчению условий зарождения пузырьков в нем, а основной вклад в насыщение газом стеклофазы дает второй (низкотемпературный) этап остывания.

1. Микроструктура керамических образцов представляет собой совокупность хаотически ориентированных кристаллитов, пор и тонкой пленки стеклофазы между ними, местами подвергнутой растрескиванию [1, 2]. Такая микроструктура керамики формируется в процессе ее изготовления при высоких температурах и почти не меняется при комнатной температуре ввиду практически полного отсутствия пластической деформации керамических образцов в процессе эксплуатации. Таким образом, особую актуальность приобретает проблема оптимизации микроструктуры керамики на этапе ее изготовления (спекания). Решение этой проблемы возможно методом численного эксперимента, который позволяет детально изучить влияние многочисленных факторов на прочностные свойства керамики [3–6]. В данной статье из всего многообразия явлений, связанных с процессом спекания керамики, остановимся лишь на проблеме образования несплошностей (пузырьков) в жидкой фазе, заполняющей пространство между крупинками порошка керамики при высокой температуре.

Жидкая фаза при спекании керамики может появиться при температуре плавления легкоплавкого компонента или же вследствие контактного плавления [7], а также из-за введения стеклообразующих добавок в шихту до спекания [8]. В [9] впервые исследована роль жидкой фазы как адгезивной пленки на границе раздела керамических зерен. Жидкость при воздействии отрицательного давления  $p$  (т. е. растяжении) метастабильна, в ней образуются газовые пузырьки, которые растут до разрушения жидкости [10–12]. В [9] получена оценка условия атермического зарождения пузырьков, которая дает величину минимального растягивающего напряжения  $p_c = 60$  МПа. Причины возникновения растягивающего напряжения в межзеренном слое рассмотрены в [13, 14], а влияние растворенного в стекле газа на условия зарождения газового пузырька в нем — в [15, 16].

Исследуем зарождение пузырьков в газонасыщенной вязкой жидкости. В этих условиях величина критического растяжения жидкости  $p$  при образовании газового пузыря

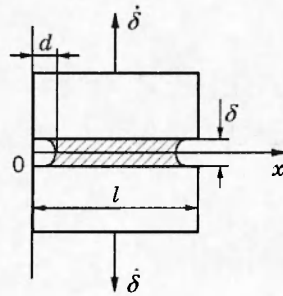


Рис. 1

радиуса  $r_c$  и максимум свободной энергии  $F_{\max}$  жидкости с газовым пузырем определяются выражениями

$$p = 2\gamma_l/r_c - p', \quad F_{\max} = 16\pi\gamma_l^3/3(p + p')^2, \quad (1.1)$$

где  $\gamma_l$  — удельная поверхностная энергия стеклофазы;  $p' = k_B T N \ln[c/c_{0s}]$  [17],  $N$  — число мест возможного расположения атомов газа в единице объема стеклофазы,  $T$  — температура,  $k_B$  — постоянная Больцмана,  $c_{0s}$  — равновесная концентрация растворенного газа, определяемая законом Генри [18],  $c_{0s} = \Gamma p_0$  ( $\Gamma$  — постоянная Генри,  $p_0$  — давление газа в окружающей среде). Оценка  $p'$  при  $T = 1470$  К,  $N = 10^{29} \text{ м}^{-3}$  и  $c/c_{0s} = 1,01$  дает  $p' = 20$  МПа. Тогда из (1.1) следует существенное снижение внешнего растягивающего напряжения  $p$  для зарождения критического пузырька. Для приведенных оценок важен механизм насыщения газом слоя стеклофазы в процессе спекания керамики до величины, при которой значение  $p'$  заметно влияет на условие зарождения пузырьков. В связи с этим представляется актуальным исследовать влияние процесса растворения газа в стеклофазе на образование пузырьков.

2. Исследуем эволюцию распределения концентрации растворенного газа  $c$  в слое стеклофазы, разделяющей пару зерен керамики при растягивающей нагрузке через межзеренную границу (рис. 1). Модельный расчет предполагает следующее:

1) остывание пары зерен от высокой температуры до комнатной происходит из-за теплоотвода с боковых граней зерен и слоя стеклофазы;

2) расхождение  $\delta(t)$  пары зерен осуществляется перпендикулярно слою;

3) толщина слоя  $\delta$  изменяется за счет затекания вязкой жидкости при высокой температуре ( $T > 1000$  К);

4) эволюция концентрации растворенного в стеклофазе газа  $c$  обусловлена процессами сорбции на поверхности менисков слоя стеклофазы и диффузией растворенного газа внутрь слоя;

5) при температуре  $T < 1000$  К (вплоть до комнатной) стеклофаза рассматривается как вязкоупругий слой между неподвижными зернами и процесс диффузии газа в нем осуществляется за счет внутренних напряжений, возникающих из-за различия коэффициентов теплового расширения в отвердевшей и жидкой фазах.

Рассмотрим вначале процесс растворения газа в слое стеклофазы при высокой температуре образца  $T > 1000$  К, когда возможно представление ее как вязкой жидкости. Равновесное распределение давления  $p(x)$  в стеклофазе вдоль границы между парой зерен описывается выражением [13]

$$p(x) = 6\eta(T)\dot{\delta}/\delta^3[d^2 - x^2 + l(x - d)] + \gamma_l/\delta, \quad (2.1)$$

где  $d$  — расстояние от начала координат до поверхности мениска; вязкость  $\eta(T)$  стеклофазы вычисляется (в паскаль-секундах) по формуле Таммана — Фулчера [19, 20]

$$\lg(\eta(T)) = A + \frac{B}{T - T_g} \quad (2.2)$$

В (2.1), (2.2)  $A = -2,78$ ;  $B = 5574$  К;  $T_g = 500$  К;  $\delta(t)$  — толщина прослойки стеклофазы;  $\dot{\delta}$  — скорость изменения  $\delta$ ;  $l$  — размер зерна.

Рассчитаем диффузию газа в этом слое с учетом распределения давления  $p(x)$  в нем. Уравнение термомеханодиффузии газа (эффект Конобеевского — Горского) [21] вдоль слоя имеет вид

$$\frac{\partial c}{\partial t} - \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{Dc}{k_B T} \frac{\partial \mu}{\partial x} \right), \quad (2.3)$$

где химический потенциал слабого раствора газа  $\mu = k_B T(x, t) \ln(c/c_{0s}) - \Omega p(x, t)$  ( $\Omega = N^{-1}$ );  $D(T) = D_0 T \exp[-E_D/(RT)]$  — коэффициент диффузии газа в вязкой жидкости ( $D_0$  — постоянная),  $E_D$  — энергия активации процесса диффузии,  $R$  — газовая постоянная. Вид  $D(T)$  выбран в соответствии с [22] для стеклорасплава  $B_2O_3$ . Начальное условие для (2.3)  $c(x, 0) = c_{0s}$ , а граничные условия имеют вид [18]

$$-D \frac{\partial c}{\partial x} = h(c^2 - c_{0s}) \quad \text{при } x = d, x = l - d, \quad (2.4)$$

где  $h$  — постоянная газового массообмена на поверхностях менисков. Распределение температуры  $T(x, t)$  вдоль слоя стеклофазы определяется из уравнения теплопроводности

$$\frac{\partial T}{\partial t} = a \frac{\partial^2 T}{\partial x^2}, \quad (2.5)$$

где  $a$  — коэффициент температуропроводности стекла. Начальное условие для (2.5)  $T(x, t) = T_{\max}$ , а граничные условия при  $x = d, x = l - d$  заданы следующим образом:

$$-\lambda \frac{\partial T}{\partial x} = \alpha(T - T_0), \quad (2.6)$$

где  $\lambda$  — коэффициент теплопроводности стеклофазы;  $\alpha$  — постоянная теплообмена слоя с окружающей средой;  $T_0$  — температура окружающей среды. После приведения (2.3)–(2.6) к безразмерному виду получаем систему уравнений

$$\Delta_0 \frac{\partial c'}{\partial t'} = \frac{\partial^2 c'}{\partial x'^2} - \frac{\Delta_1}{k_B T} \left[ (1 - 2x') \frac{\partial c'}{\partial x'} - 2c' \right], \quad \Delta_2 \frac{\partial T}{\partial t'} = \Delta_3 \frac{\partial^2 T}{\partial x'^2}, \quad (2.7)$$

граничные и начальные условия

$$\frac{\partial c'}{\partial x'} = \Delta_4(c' - 1), \quad \frac{\partial T}{\partial x'} = \Delta_5(T - T_0)$$

при  $x' = 0, 1, c'(x', 0) = 1, T(x', 0) = T_{\max}$ .

В (2.7)  $c'(x', t') = c(x', t')/c_{0s}$ ,  $x' = (x - d)/(l - 2d)$ ,  $t' = D_0 T_0 t / (l - 2d_0)^2$ ,  $\Delta_2 = (\delta_0/\delta)^2$ ,  $\Delta_0 = (\delta_0/\delta)^2 (T_0/T) \exp[E_D/(RT)]$ ,  $\Delta_1 = 6\Omega\eta(T)(\dot{\delta}/\delta^3)D_0 T_0 (\delta_0/\delta)^2$ ,  $\Delta_3 = a/(D_0 T)$ ,  $\Delta_4 = -h(l - 2d_0)\delta_0/(D_0 \delta)$ ,  $\Delta_5 = -\alpha(l - 2d_0)\delta_0/(\lambda\delta)$ . При выводе (2.7) предполагалось, что стеклофаза несжимаема, тогда величины  $d(t)$  и  $\delta(t)$  связаны соотношением  $\delta(l - 2d) = \delta_0(l - 2d_0)$ , где  $\delta_0$  и  $d_0$  — начальные значения этих величин. Система уравнений (2.7) решалась численно, а нелинейные граничные условия (2.4), соответствующие процессу растворения двухатомных газов, в расчете заменялись на линеаризованные согласно [18].

Расчеты для стеклорасплава  $B_2O_3$  осуществлялись при следующих значениях постоянных:  $a = 3 \cdot 10^{-7}$  м<sup>2</sup>/с,  $\lambda = 0,84$  Вт/(м · К) [22];  $\alpha = 600$  Вт/(м<sup>2</sup> · К),

$R = 8,3 \text{ Дж}/(\text{моль} \cdot \text{К})$ ,  $T_0 = 300 \text{ К}$ ,  $T_{\max} = 1500 \text{ К}$ ,  $\Omega = 10^{-29} \text{ м}^3$ ,  $D_0 = 9,3 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/(\text{с} \cdot \text{К})$ ,  $E_D = 20 \text{ кДж}/\text{моль}$  [22],  $l = 10^{-6} \text{ м}$ ,  $\delta_0 = 10^{-8} \text{ м}$ ,  $d_0 = 0$ . Закон расхождения пары зерен выбран в виде  $\delta(t) = \dot{\delta}t + \delta_0$ , где  $\dot{\delta}/\delta = 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  или в безразмерном виде  $\delta = [(l - 2d_0)^2/(D_0 T_0)]\dot{\delta}t' + \delta_0$ .

3. Исследуем теперь процесс растворения газа в стеклофазе при  $T < 1000 \text{ К}$ , когда она обладает свойствами вязкоупругого тела. В этом случае задача (2.3)–(2.6) решается с учетом поля напряжений дилатации  $p(x, t)$ , которое возникает при остывании слоя стеклообразующего расплава толщиной  $\delta$  от заданной начальной температуры  $T(x, 0) = 1000 \text{ К}$  до комнатной температуры. В соответствии с [19] будем рассматривать термомеханическое состояние остывающего стеклорасплава как простой термомеханический материал; для описания его поведения используются понятия теории термовязкоупругости — приведенное время  $\zeta(x, t)$  и фиктивная температура  $T_f(x, t)$ . Эти величины определяются формулами [19]

$$T_f(x, t) = T(x, t) - \int_0^t \exp[\zeta(x, t) - \zeta(x, t')]^{0,68} dT(x, t'), \quad \zeta(x, t) = \int_0^t \left[ \frac{\eta_{ref}}{\eta(x, t')} \right] dt', \quad (3.1)$$

где  $\eta$  и  $\eta_{ref}$  — действительная вязкость слоя стеклофазы и эталонная вязкость [19, 20, 23]; за начальный момент времени принят момент достижения слоем температуры  $T = 1000 \text{ К}$ . Тепловая деформация слоя в момент времени  $t$  определяется формулой

$$\varepsilon_t(x, t) = \beta_g [T(x, t) - 1000] + \beta_s [T_f(x, t) - 1000],$$

где  $\beta_g$  и  $\beta_s$  — коэффициенты теплового расширения в стеклообразном и жидком состояниях. Аналогично [23] функция релаксации выбрана в виде

$$R(x, t, t') = \exp[(\zeta(x, t) - \zeta(x, t'))/\tau_\sigma]^{0,08} \quad (3.2)$$

( $\tau_\sigma = 1$  при  $T \geq T_g$ ,  $\tau_\sigma = \infty$  при  $T < T_g$ ). Температурные напряжения в остывающем вязкоупругом слое со свободными границами удовлетворяют условиям

$$\sigma_x = 0, \quad \sigma_z = \sigma_y = p(x, t), \quad \int_d^{l-d} p(x, t) dx = 0, \quad (3.3)$$

где

$$p(x, t) = \int_0^t R[\zeta(t) - \zeta(t')] \frac{\partial \sigma_*(x, t')}{\partial t'} dt', \quad \sigma_*(x, t) = E/(1 - \nu)[\varepsilon(t) - \varepsilon_t(x, t)],$$

$\varepsilon(t)$  — мгновенное значение деформации слоя.

Результаты расчета  $p(x, t)$  по формулам (3.1)–(3.3) выполнены аналогично [23] при  $\beta_g = 1,44 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$ ,  $\beta_s = 21 \cdot 10^{-5} \text{ К}^{-1}$ ,  $E = 7 \cdot 10^4 \text{ МПа}$ ,  $\nu = 0,3$  для стеклорасплава  $\text{В}_2\text{О}_3$ . Подставляя значения внутренних напряжений  $p(x, t)$  в (2.3), получаем эволюцию распределения концентрации растворенного газа в вязкоупругом слое стеклофазы. В расчете учитываются накопленные ранее в межзеренном слое (при  $T > 1000 \text{ К}$ ) напряжение и концентрация растворенного газа.

Результаты расчетов процесса формирования внутренних термических напряжений в остывающей вязкоупругой стеклофазе показывают, что на начальном этапе остывания наблюдается рост напряжений, распределенных по параболе, но дальнейшее остывание приводит к «опрокидыванию» параболы (знак напряжений в наружных и срединных участках слоя меняется на противоположный). В вязкоупругом слое, в отличие от термоупругого, при полном остывании формируются остаточные напряжения: наружные участки слоя

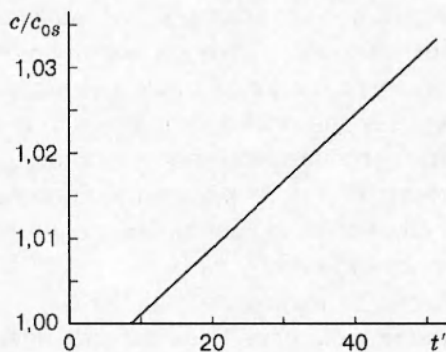


Рис. 2

сжаты, а внутренние растянуты. Поэтому следует ожидать проникания растворенного газа в глубь остывающего вязкоупругого слоя. В этом случае действие механических напряжений можно представить как «насос», распределяющий растворенный газ по всей глубине слоя стеклофазы.

4. Обсудим теперь результаты выполненных расчетов. За период охлаждения межзеренного слоя происходит перераспределение растворенного газа вдоль межзеренного слоя стеклофазы. На первом этапе охлаждения от 1500 до 1000 К накопление концентрации растворенного газа происходит неравномерно вдоль слоя. При выбранных значениях параметров максимальное значение  $c'_{\max}$  достигает величины 1,007. При дальнейшем охлаждении в слое стеклофазы возникают такие градиенты внутренних термических напряжений, которые компенсируют уменьшение коэффициента диффузии  $D(T)$  и обуславливают рост  $c'_{\max}$  до величины 1,035 (рис. 2). Полученные результаты расчета можно использовать для определения концентрации критических зародышей газовых пузырьков в стеклофазе в зависимости от времени  $t$

$$c^*(x, t) = N \exp[-F_{\max}/(k_B T)]$$

( $F_{\max}$  дано в (1.1)). На рис. 3,а показана эволюция  $c^*$  в интервале  $10^{-4} \leq t' \leq 10^{-3}$ , а на рис. 3,б — в интервале  $10^{-3} \leq t' \leq 10^{-2}$ . Результаты данного расчета свидетельствуют о чрезвычайно быстром падении высоты энергетического активационного барьера для зарождения пузырька  $F_{\max}$  со временем при накоплении концентрации растворенного газа. В расчете предполагалось нормальное атмосферное давление газа в окружающей

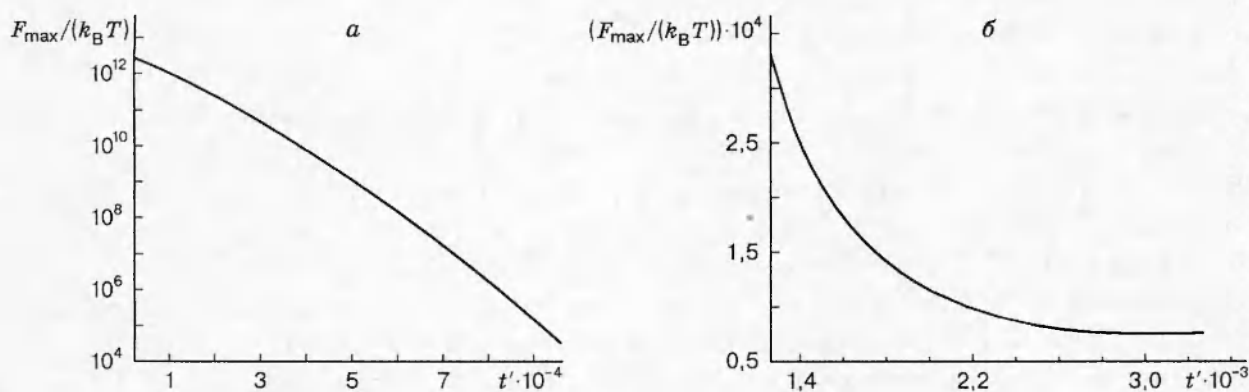


Рис. 3

среде  $p_0 = 0,1$  МПа. Строго говоря, в расчетах не учитывалась зависимость коэффициентов Генри ( $\Gamma$ ) и диффузии ( $D$ ) от напряженного состояния межзеренного слоя стеклофазы. Однако ограниченность экспериментальных данных для выбранного стеклорасплава в широком температурном интервале [22] не позволяет учесть эту зависимость. Имеющиеся в [22] данные о влиянии механического напряжения на газонасыщаемость стеклорасплавов свидетельствуют о заметном росте  $D$  в поле растягивающих напряжений и убывании при сжимающих напряжениях. В проведенных расчетах не учитывались зависимости  $\gamma_l$  от температуры и концентрации растворенного газа.

В заключение приведем основные выводы:

1. Растворение газа в межзеренном слое стеклофазы способствует зарождению в ней пузырьков.

2. Основной вклад в насыщение газом стеклофазы дает второй (низкотемпературный) этап.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Зацаринный В. П. Прочность пьезокерамики. Ростов н/Д: Изд-во Рост. ун-та, 1978.
2. Писаренко Г. Г. Прочность пьезокерамики. Киев: Наук. думка, 1987.
3. Беляев А. В., Карпинский Д. Н., Крамаров С. О., Паринов И. А. Исследование процесса формирования микроструктуры пьезокерамики и ее трещиностойкости методом численного эксперимента // Изв. Сев.-Кавк. науч. центра высш. шк. Естеств. науки. 1989. № 4. С. 66–70.
4. Karpinsky D. N., Parinov I. A. Computer simulation sintering and piezoceramic fracture toughness // Electronic Ceramics—Production and Properties: Proc. Intern. Conf. Riga, 1990. Pt 1. P. 100–102.
5. Карпинский Д. Н., Паринов И. А. К расчету трещиностойкости керамики методом численного эксперимента // Пробл. прочности. 1991. № 7. С. 34–37.
6. Карпинский Д. Н., Паринов И. А. Исследование процесса формирования микроструктуры пьезокерамики методом численного эксперимента // ПМТФ. 1992. № 1. С. 150–154.
7. Гегузин Я. Е. Физика спекания. М.: Наука, 1984.
8. Флидлидер Г. М., Балкевич В. Л., Холоднова Л. А. Влияние добавок стекла на свойства пьезокерамики при горячем прессовании // Стекло и керамика. 1977. № 10. С. 30–32.
9. Lange F. F. Non-elastic deformation of polycrystals with a liquid boundary phase // Deformation of Ceramic Materials / Ed. by R. C. Bradt, R. Tressler. N. Y.: Plenum Press, 1974. P. 361–381.
10. Fisher J. C. The fracture of liquids // J. Appl. Phys. 1948. V. 19. P. 1062–1070.
11. Корнфельд М. И. Упругость и прочность жидкостей. М.; Л.: Гостехтеоретиздат, 1951.
12. Appel R. E. Tensile strength of liquids // Sci. Amer. 1972. V. 227. P. 58–71.
13. Marion J. I., Evans A. G., Drory M. D., Clarke D. R. High temperature failure initiation in liquid phase sintered materials // Acta Metall. 1983. V. 31, N 10. P. 1145–1457.
14. Rodin G. J. Stress transmission in polycrystals with frictionless grain boundaries // J. Appl. Mech. 1995. V. 62, N 1. P. 1–6.
15. Славянский В. Т. Газы в стекле. М.: Оборонгиз, 1957.
16. Славянский В. Т. Газы в стекле // Физико-химические основы производства оптического стекла / Под ред. Л. И. Демкиной. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1976. С. 367–389.
17. Колачев Б. А. Водородная хрупкость металлов. М.: Металлургия, 1985.
18. Кунин Л. Л., Головин А. М., Суровой Ю. Н., Хохрин В. М. Проблемы дегазации металлов (Феноменологическая теория). М.: Наука, 1972.



19. Мазурин О. В. Стеклование. Л.: Наука. Ленингр. отд-ние, 1986.
20. Мазурин О. В., Николина Г. П., Петровская М. Л. Расчет вязкости стекол: Учеб. пособие. Л.: Ленингр. технол. ин-т, 1988.
21. Герцрикен С. Д., Дехтяр И. Я. Диффузия в металлах и сплавах в твердой фазе. М.: Физматгиз, 1960.
22. Мазурин О. В., Стрельцина М. В., Швайко-Швайковская Т. П. Свойства стекол и стеклообразующих расплавов. Л.: Наука. Ленингр. отд-ние, 1973–1987. Т. 1–5.
23. Шутов А. И., Лалыкин Н. В. Алгоритм определения мгновенных и остаточных закалочных напряжений // Стекло и керамика. 1991. № 11. С. 15, 16.

*Поступила в редакцию 7/II 1997 г.,  
в окончательном варианте — 3/VII 1997 г.*

---