УДК 681.3.063

А.А. БАБЕНКО

A.A. BABENKO

**МЕТОД МИКРОВОЛНОВОГО СВЕРХВЫСОКОЧАСТОТНОГО СПЕКАНИЯ ПРИ ФОРМИРОВАНИИ КЕРАМИКИ**

**MICROWAVE ULTRAHIGH FREQUENCY SINTERING METHOD IN THE FORMATION OF CERAMICS**

*Процессы спекания можно описать на основе уравнений Максвелла, тепломассопереноса и термомеханики, решение которых позволяет найти ряд таких характеристик как: значения напряженности электрической и магнитной составляющей электромагнитного поля, распределения температур, концентрацию компонентов, давление и вектор перемещений, тензоры напряжений и деформаций.*

*В связи с этим с технологической точки зрения необходимо получение метода спекания керамических материалов до высокой плотности с высокой скоростью, что возможно в частотном диапазоне от 10 до 100 ГГц.Это обеспечивается за счет использования СВЧ излучения определенной интенсивности, при котором термоупругие напряжения существенно превосходят капиллярные, а также возникает дополнительная движущая сила, способная привести к ускорению уплотнения. В результате в керамическом материале происходит расплавление приграничных областей зерен при температурах существенно ниже температуры расплавления объемного монокристаллического материала, а время спекания не превышает нескольких минут.*

*Ключевые слова: спекание, сверхвысокочастотное спекание, высокочастотное спекание, керамика, частота, СВЧ нагрев, электромагнитное поле, теплопроводность.*

*Sintering processes can be described on the basis of Maxwell's equations, heat and mass transfer and thermomechanics, the solution of which allows us to find a number of characteristics such as: the values of the electric and magnetic components of the electromagnetic field, temperature distributions, component concentration, pressure and displacement vector, stress and strain tensors.*

*In this regard, from a technological point of view, it is necessary to obtain a method of sintering ceramic materials to high density at high speed, which is possible in the frequency range from 10 to 100 GHz.This is achieved through the use of microwave radiation of a certain intensity, in which thermoelastic stresses significantly exceed capillary stresses, and an additional driving force arises that can lead to an acceleration of compaction. As a result, the boundary regions of the grains melt in the ceramic material at temperatures significantly lower than the melting temperature of the bulk monocrystalline material, and the sintering time does not exceed several minutes.*

*Keywords: sintering, ultrahigh frequency sintering, high frequency sintering, ceramics, frequency, microwave heating, electromagnetic field, thermal conductivity.*

Известно, что твердофазные реакции образования кристаллических фаз из оксидов с точки зрения термодинамики возможны при комнатной температуре: при этом такие реакции экзотермичны, а их тепловой эффект наиболее значим [4]. В этом случае электромагнитное поле высокочастотного (ВЧ) и сверхвысокочастотного (СВЧ) диапазона может быть использовано для создания теплового поля в диэлектрических материалах для ускорения процессов массопереноса и твердофазных реакций.

В настоящее время известно несколько подходов, позволяющих выявить закономерности при сверхвысокочастотном увеличении скорости твердофазных реакций, основанные на результатах анализа разнообразных химических реакций при СВЧ облучении [5].

Исследования данных подходов показали следующие результаты:

‑ нагрев твердых частиц СВЧ энергией приводит к выделению дефектов их поверхности, ускоряет движение ионов на более высокие энергетические уровни;

‑ увеличение скорости реакций наблюдалось при температурах, таких же как и при традиционном нагреве;

‑ под действием твердых катализаторов среднемассовая температура системы оставалась постоянной, а температура поверхности в области катализатора сильно увеличивалась, что существенно увеличивало скорость протекании реакции;

‑ кинетическая молекулярная релаксация энергии при воздействии СВЧ составляет примерно 10–5 с, т.е. энергия переносится с большей скоростью, чем скорость релаксации молекул, что приводит к неравновесным условиям и высоким мгновенным температурам, а, следовательно, и к увеличению скорости реакций и количеству ее продуктов.

‑ в присутствии СВЧ энергии твердофазные реакции могут протекать намного быстрее из-за мгновенного нагрева вещества до температур, больших среднемассовой;

‑ СВЧ нагрев способствует разрушению микроструктуры керамик, возникновению внутренних напряжений и, следовательно, чрезвычайно полезен в медленных реакциях, где требуется большая энергия активизации;

‑ в процессе градиентного спекания керамик различного состава в печи сопротивления наблюдаются их структурные фазовые превращения;

‑ процессы спекания в порошковом материале ограничены распространением теплового фронта, определением температурного поля, рекристаллизацией материала в области спекания, его усадкой, вторичной рекристаллизацией (аномальный рост зерен при действии механизмов торможения) [5].

В общем случае процессы спекания можно описать на основе уравнений Максвелла, тепломассопереноса и термомеханики, решение которых (при соответствующих краевых условиях) позволяет найти ряд характеристик: значения напряженности электрической и магнитной составляющей электромагнитного поля, распределения температур, концентрацию компонентов, давление и вектор перемещений, тензоры напряжений и деформаций.

В связи с этим с технологической точки зрения необходимо получение метода спекания керамических материалов до высокой плотности с высокой скоростью (единицы минут), что возможно в частотном диапазоне от 10 до 100 ГГц [1]. Однако при этом необходимо осуществление регулировки интенсивности СВЧ излучения с момента окончания выдержки таким образом, чтобы:

‑ удельная поглощенная мощность излучения в материале находилась в интервале 10÷200 Вт/см3;

‑ скорость нагрева находилась в интервале 100÷5000°С/мин;

‑ продолжительность нагрева не превышала 5 минут.

Для осуществления такой регулировки необходимо использовать системы автоматического регулирования по температуре, при этом возможны различные варианты их реализации:

‑ нагрев может производиться при давлении в камере в интервале 10-6÷1 атмосфер;

‑ спекаемое изделие необходимо формировать из порошков со средним размером зерна в интервале 20÷1000 нм;

‑ относительную плотность спекаемого изделия необходимо выбирать в интервале 40÷80% от теоретического значения.

Это обеспечивается за счет использования СВЧ излучения определенной интенсивности, при котором термоупругие напряжения существенно превосходят капиллярные, а также возникает дополнительная движущая сила, способная привести к ускорению уплотнения. В результате в керамическом материале происходит расплавление приграничных областей зерен при температурах существенно ниже температуры расплавления объемного монокристаллического материала, а время спекания не превышает нескольких минут [3].

Особенностью объемного поглощения СВЧ излучения является неоднородное распределение температуры с максимумом в объеме. Это объясняется потерями тепла с поверхности материала. Рассмотрим случай однородного нагрева теоретически бесконечно протяженной пластины толщиной $D$ мощностью$ P$, выделяемой в единице объема. При этом разница температур $∆T$ между центром пластины и ее поверхностью определяется формулой 1.

$∆T=P{D^{2}}/{8k}$, (1)

где $k$ - коэффициент теплопроводности материала пластины.

Сжимающее напряжение $σ$, возникающее в неоднородно нагретой пластине, определяется по формуле 2.

$σ=αE{∆T}/{(1-ν)}$, (2)

где α - коэффициент линейного расширения материала, Е - модуль упругости, ν - коэффициент Пуассона.

Установлено, что типичные значения перепада температуры по образцу $∆T$ при СВЧ нагреве пластины толщиной 1 см могут составлять 100÷150°С, а величина напряжения в порошковом компакте ‑ 20÷30 МПа. Данное значение давления более чем на порядок превышает капиллярное давление.

Поликристаллические материалы в отличие от монокристаллических обладают большими диэлектрическими потерями, связанными с наличием примесей и несовершенствами кристаллической структуры границ их зерен. Так границы зерен порошкового материала обладают повышенным содержанием микроструктурных дефектов и повышенной концентрацией примесей [2].

К числу дефектов относятся как точечные дефекты (вакансий), так и линейные дефекты (дислокаций). Наличие примесей и нарушений кристаллической структуры границ зерен приводят к снижению температуры плавления приграничной области зерна (в сравнении с температурой плавления идеального монокристалла). Данный фактор наряду с поглощением СВЧ энергии в границах зерен приводит к расплавлению периферии зерен и образованию жидкой межзеренной фазы. Особенностью данной фазы является скорость диффузионного массопереноса, которая на 5-6 порядков превосходит скорости диффузии в твердом теле. При этом электропроводимость расплавленной периферии зерен на много порядков превосходит электропроводимость монокристалла, в связи с чем преимущественно в ней происходит поглощение СВЧ энергии. В данном случае спекаемая среда материала представляет собой совокупность твердых поликристаллических зерен, приграничные области которых хотя бы частично перешли в предрасплавленное или расплавленное состояние [6].

Тогда резкое уплотнение материала (в случае, когда удельная поглощаемая мощность Р и перепад температур ΔТ достаточно велики, а соответствующее им напряжение σ достигает достаточно больших значений) происходит резкое уплотнение материала. Это является возможным за счет:

‑ течения жидкой фазы под действием напряжений;

‑ заполнения жидкой фазой пор;

‑ пластической деформации зерен, приповерхностные области которых имеют низкую вязкость.

В результате при поглощенной удельной мощности (порядка 10 Вт/см3) в материале возникает повышенное напряжение, которое приводит к твердофазному спеканию. При контроле основных параметров данного процесса (удельной мощности и других) средняя температура спекаемого материала по объему оказывается ниже температуры плавления. В этом случае материал остается в поликристаллическом состоянии.

Между удельной поглощенной мощностью и скоростью нагрева изделия существует прямая зависимость на основе уравнения баланса энергии [2]. В предположении, что СВЧ излучение поглощается в объеме, формула 3:

$P=Cρ\left(\frac{∂T}{∂t}\right)+P\_{h}$, (3)

где Р - удельная поглощенная мощность, С - удельная теплоемкость материала, ρ - плотность материала изделия, Ph - удельная мощность тепловых потерь.

Зависимость удельной мощности тепловых потерь от скоростью охлаждения по окончания процесса нагрева и отключения источника СВЧ энергии может быть описана формулой 4.

$P\_{h}=Cρ mod\left(\frac{∂T}{∂t}\right)$. (4)

Используя данные уравнения и информацию о скоростях нагрева и охлаждения до и после отключения источника СВЧ излучения, можно оценивать значения удельной поглощенной мощности в процессе спекания.

В частности, из данных уравнений можно сделать вывод, что для обеспечения высоких значений удельной поглощенной мощности эффективнее использовать СВЧ излучение более высоких частот. Это объясняется тем, что величина удельной поглощенной мощности является пропорциональной частоте излучения. Причем использование многочастотных установок с динамическим выбором частоты позволяет управлять процессами спекания и управлять свойствами получаемых керамических материалов для применения в термоэлектрических системах.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Аненков Ю.М., Ивашутенко А.С. Физическая модель спекания и модифицирования керамики в высокочастотных и сверхвысокочастотных полях. Изв. ТПУ. 2005. Т. 308. № 7. С. 30–35.
2. Архангельский Ю. С., Тригорлый С. В., Грушина Л. В. Численное исследование процессов тепломассообмена в объектах при нагреве в поле СВЧ // Изв. вузов СНГ. Энергетика. 1997. N- 3/4. C. 66–71.
3. Быков Ю.В., Рыбаков К.И., Семенов В.Е. Микроволновая высокотемпературная обработка материалов // Вакуумная СВЧ электроника: сборник обзоров. 2002. С.26–33.
4. Матренин С.В., Слосман А.И. Техническая керамика: Учебноепособие. – Томск: Изд-во ТПУ, 2004.–75 с.
5. Кожевников В.Ю. Спекание керамических материалов в сверхвысокочастотном электромагнитном поле с переизлучением / В.Ю. Кожевников // Электро- и теплотехнологические процессы и установки: межвуз. науч. сб. Саратов: СГТУ, 2003.
6. Кожевников В.Ю. Математическое моделирование спекания керамических материалов в СВЧ магнитном поле // Вестник СГТУ. 2006. № 4 (19). С. 109-117.

**Бабенко Александр Андреевич**

Белгородский государственный университет, г. Белгород

аспирант кафедры «Математического и программного обеспечения информационных систем»

Тел.: +7-904-082-19-41

 E-mail: babencko.alexander2011@yandex.ru