

АННОТАЦИЯ

В предлагаемом курсе рассмотрены основные методы формования порошков. К ним относится прежде всего родоначальный метод шликерного литья и его современная модификация литьё из термопластичного шликера. Широкое распространение в керамическом производстве получил метод статического прессования порошков в закрытых стальных пресс-формах. Кроме того довольно часто применяется метод изостатического прессования порошков в гидростатах и газостатах и его модификация метод квазиизостатического прессования металлических и керамических порошков. В последнее время всё большее распространение получают высокоэнергетические методы формования порошков, среди них прежде всего метод магнитоимпульсного прессования порошков. Одной из главных проблем формования порошков, и особенно нанопорошков, является получение прессовок с равномерным распределением плотности по их объёму. В какой-то мере эта проблема решается применением ультразвуковых колебаний в процессе компактирования порошка.

Показано, что при ультразвуковом воздействии определённой интенсивности и амплитуды на прессуемый сухой порошок размеры наночастиц или агломератов совпадают с их колебательным смещением и возникает квазирезонансный эффект, заключающийся в равномерном уплотнении порошка в отсутствие акустических течений, при меньшем межчастичном и пристенном трении.

Равномерное распределение плотности вдоль оси прессования при отсутствии градиентов напряжений в прессовке обеспечивается в процессе прессования взаимным встречным перемещением двух или нескольких формирующих элементов пресс-формы, каждый из которых состоит из частей активной и пассивной формообразующих поверхностей и которые в процессе формования составляют общую замкнутую формообразующую поверхность. Это приводит к возникновению моментов пар разнонаправленных сил пристенного трения на поверхностях прессовки, принадлежащих различным формообразующим элементам. Указанный принцип теоретически обосновывает разработанный коллекторный способ формования керамических изделий сложной формы с равномерным распределением плотности.

ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в мире резко возрос интерес к наноструктурным материалам, обладающим уникальными свойствами вследствие проявления фундаментальных размерных свойств вещества в промежуточном диапазоне между молекулами и твёрдым телом.

Порошки нанометровых размеров выделяют в отдельный класс материалов в силу уникальности их строения и свойств и называют ультрадисперсными порошками (УДП) или нанопорошками (НП). Уникальность их строения (структуры) обусловлено тем, что при размере частиц менее 10 нм высокая доля атомов поверхности приводит к большому влиянию на структуру сил поверхностного натяжения (лапласовского давления). Поэтому их кристаллическая структура характеризуется несколько меньшими расстояниями, более высокой плотностью упаковки атомов и более высокой нестабильностью этой упаковки.

Интенсивное развитие исследований наноматериалов обусловлено потребностями всех современных отраслей в качественно новых материалах и веществах. Среди них большое значение имеют изделия из конструкционной и функциональной нанокерамики для машиностроения, электроники, средств связи, атомной, авиакосмической техники и т.п. В этой связи весьма актуальной является проблема разработки конкурентноспособных технологий изготовления изделий различного назначения из наноструктурной керамики.

Для производства нанокерамики применяют нанопорошки соответствующих составов. Для получения изделий из нанопорошков требуется провести их компактирование. Наночастицы компактируют, чтобы получить объёмный наноструктурный материал. Основная цель этого этапа состоит в том, чтобы сохранить размер зерна в нано – диапазоне и получить качественное изделие. При уплотнении наночастиц используются разнообразные методы и условия обработки. Наиболее широко в настоящее время применяются следующие способы формования керамических изделий: литьё из термопластичного шликера, статическое прессование в закрытых стальных пресс-формах, изостатическое и квазиизостатическое прессование, горячее прессование. В последние годы идут разработки новых технологий компактирования нанопорошков. К их числу относятся различные импульсные методы, а также прессование с наложением ультразвука.

Однако при компактировании возникает много проблем. Одна из них состоит в том, чтобы обеспечить равномерное распределение плотности нанопорошка в компактах даже сложной формы, сохранить наноструктуру в прессовках для формирования наноразмерных зерен в процессе спекания, т.е. создать условия для подавления роста зерен и для спекания качественных нанокристаллических изделий с заданными функциональными свойствами. Важно также обеспечить химическую чистоту и требуемый фазовый состав.

При компактировании нанопорошков в конкретные детали (изделия) необходимо учитывать их специфические свойства: значительную удельную поверхность (m^2/g); нанопорошкам свойственно агломерирование и высокая сорбционная активность; межчастичное и пристенное трение при прессовании

нанопорошков существенно выше, а насыпная плотность ниже, чем для обычных порошков. Поэтому традиционные методы прессования пылевидных порошков не обеспечивают равномерную плотность в объеме прессовок (особенно в случае сложной геометрии), приводят к локальным градиентам плотности в прессовках нанопорошков, высоким внутренним напряжениям, большому упругому последствию, а в результате к растрескиванию или разрушению прессовок.

Таким образом, при разработке методов создания компактных наноматериалов большую актуальность приобрела проблема компактирования нанопорошков, особенно непластичных, труднопрессуемых пылевидных нанопорошков керамических составов. В связи с указанными особенностями нанопорошков потребовалась разработка специальных методов их компактирования.

Целью данного курса является ознакомление с основами технологии изготовления керамических изделий из нанопорошков. При проведении практического курса на примере формования контрольных таблеток из нанопорошка диоксида циркония демонстрируются возможности передовых способов компактирования наноструктурных материалов, в том числе эффекты воздействия на изделия мощных ультразвуковых колебаний в процессе их прессования.

Лекция № 1

Метод шликерного литья и литьё термопластичного шликера

Развитие исследований

В последние годы в мире резко возрос интерес к наноструктурным материалам, обладающим уникальными свойствами вследствие проявления фундаментальных размерных свойств вещества в промежуточном диапазоне между молекулами и твёрдым телом.

Интенсивное развитие исследований наноматериалов обусловлено потребностями всех современных отраслей в качественно новых материалах и веществах. Среди них большое значение имеют изделия из конструкционной и функциональной нанокерамики для машиностроения, электроники, средств связи, атомной, авиакосмической техники и т.п. В этой связи весьма актуальной является проблема разработки конкурентоспособных технологий изготовления изделий различного назначения из наноструктурной керамики.

Проблемы формования порошков

Важнейшей стадией технологии изготовления нанокерамики является компактирование качественных прессовок заданной формы из керамических наноструктурных порошков (называемых также ультрадисперсными порошками - УДП). Нанопорошки, как правило, характеризуются плохой формуемостью и прессуемостью из-за специфики своих физико-химических свойств, обусловленных высокой удельной поверхностью, в частности, вследствие высокого межчастичного и пристенного трения, агломерирования и значительного количества сорбированных примесей.

Проблема состоит в том, чтобы обеспечить равномерное распределение плотности таких пылевидных ультрадисперсных порошков в компактах даже сложной формы, сохранить наноструктуру в прессовках для формирования наноразмерных зёрен в процессе спекания, т.е. создать условия для подавления роста зёрен и для спекания качественных нанокерамических изделий с заданными функциональными свойствами. Важно также обеспечить химическую чистоту и требуемый фазовый состав готовых изделий.

Свойства наноструктурных материалов

Наноструктурные материалы обладают уникальными свойствами вследствие проявления специфических размерных эффектов в структурных элементах, имеющих размеры порядков 1 – 100 нм – в промежуточном диапазоне между атомно-молекулярными размерами и классическими кристаллами. Такие эффекты связаны с характерными масштабами протекания в веществе фундаментальных физико-химических процессов: длинами свободного пробега электронов, фононов и т.п. Поэтому наносостояние рассматривают как особое состояние вещества между квантовым микромиром и классическим макромиром.

Интенсивное развитие во всём мире фундаментальных и прикладных исследований наноматериалов обусловлено потребностями современных отраслей в качественно новых материалах и веществах. Среди них значительное место занимают изделия из нанокерамики (конструкционная нанокерамика для всех отраслей машиностроения, функциональная нанокерамика с заданными электрофизическими, химическими свойствами для электроники, связи, атомной техники, каталитической химии и др.).

Что такое керамика?

Керамика – неметаллические неорганические материалы на основе кристаллических соединений неметаллов и металлов, синтезированных и консолидированных различными методами для придания заданных свойств и геометрических размеров. Многообразие составов, структур и технологий керамических материалов предопределяет достижение широкого спектра их свойств и областей применения.

Керамика относится к структурно – и фазочувствительным материалам. Даже при одинаковом химическом составе свойства керамических изделий могут сильно различаться в зависимости от свойств исходных материалов, методов и параметров технологии их изготовления, структуры и фазового состава, промежуточных методов обработки и качества поверхности.

Для тугоплавких соединений, составляющих основу керамических конструкционных материалов, характерна низкая технологичность, то есть из них трудно формовать заготовки деталей, спекать до высоких значений плотности, обрабатывать до заданных размеров. Технологические трудности нарастают от оксидов к нитридам и карбидам металлов. Для улучшения формуемости используют различные воздействия, например, как в дальнейшем подробно рассматриваемое ультразвуковое воздействие. Керамики обладают высоким уровнем межатомной связи и применяются в качестве конструкционных и функциональных материалов.

Конструкционные керамические материалы

Конструкционными называют материалы, обеспечивающие целостность и несущую способность конструкций тех или иных изделий. Для таких материалов важными, как правило, являются физико-механические свойства: модули сдвига и упругости, пределы прочности, относительные удлинения и другие. В качестве конструкционных жаропрочных и коррозионно-стойких керамических материалов применяют SiC (карбид кремния), Si₃N₄ (нитрид кремния), ZrO₂ (диоксид циркония), ZrC (карбид циркония), Al₂O₃ (оксид алюминия), TiC (карбид титана), AlN (нитрида алюминия) ZrB₂ (дигборида циркония) и другие. Наиболее важными в практическом отношении для конструкционных применений являются материалы на основе диоксида циркония, оксида алюминия, а также некоторые другие простые и сложные оксиды, карбиды, нитриды и бориды металлов.

Использование современных конструкционных материалов обычно ограничивается тем, что увеличение прочностных характеристик приводит к снижению пластичности. Данные по нанокompозитам показывают, что уменьшение структурных элементов и более глубокое изучение физики деформационных процессов, которые определяют пластичность наноструктурных материалов, могут привести к созданию новых типов материалов, сочетающих высокую прочность и пластичность.

Анализ проведенных в последние годы отечественных и зарубежных исследований свидетельствует о высокой перспективности следующих основных типов конструкционных наноматериалов: наноструктурных керамических и композиционных изделий точной формы, создание наноструктурных твердых сплавов для производства режущих инструментов с повышенной износостойкостью и ударной вязкостью, разработка наноструктурных защитных термо- и коррозионно-стойких покрытий.

В лабораторных исследованиях получены образцы изделий из нанофазной керамики (плотностью 0,98 – 0,99 от теоретического значения) на основе оксидов алюминия и ряда переходных металлов. Экспериментально подтверждено, что

плотная наноструктурная керамика имеет повышенную пластичность при сравнительно невысоких температурах. Увеличение пластичности при уменьшении размера частиц вызвано сдвиговым перемещением нанокристаллических зёрен относительно друг друга при наложении нагрузки. При этом отсутствие нарушения межзёренной связи объясняется эффективным диффузионным переносом атомов в приповерхностном слое частиц. В перспективе повышенная пластичность означает возможность сверхпластичного формования керамических композиционных изделий, что исключает необходимость трудо- и энергозатратной финишной обработки материалов высокой твёрдости.

Основные характеристики

Основными характеристиками конструкционных материалов являются: модуль Юнга, предел текучести, предел прочности, предел усталости, износостойкость, вязкость разрушения. В отличие от модуля Юнга, который мало зависит от структуры материала, все остальные характеристики структурочувствительны, т.е. могут управляться посредством целенаправленного изменения структуры, в частности изменением концентрации структурных дефектов, размеров зёрен, ячеек и других субструктурных единиц.

Функциональные керамические материалы

Функциональными называют материалы, характеризующиеся ярко выраженным свойством и предназначенные для создания специализированных изделий и устройств. Это могут быть материалы с особыми физическими свойствами, например, электрическими, магнитными, тепловыми, оптическими, пьезоэлектрическими и другими. К функциональным материалам относятся аккумуляторы энергии, накопители водорода, катализаторы, сенсорные материалы – преобразователи того или иного внешнего воздействия в электрические сигналы.

Из многочисленного ряда функциональных материалов широкое применение находит пьезосегнетоэлектрическая керамика. Она широко используется в радиоэлектронике, гидроакустике и бытовой технике благодаря своей уникальной способности реагировать на любое физическое воздействие. Исходным сырьём для получения пьезоэлектрической керамики служат искусственно синтезированные химические соединения, являющиеся сегнетоэлектриками. Наиболее распространены в настоящее время типы сегнетоэлектрической керамики – однофазные керамические материалы на основе отдельных соединений (титанат бария), двойных или тройных твёрдых растворов (цирконат-титанат свинца). Склонность к образованию твёрдых растворов с неограниченной растворимостью используют для корректировки параметров сегнетокерамических материалов. При введении малого количества модифицирующих добавок структура керамики изменяется незначительно, в то время как электрофизические характеристики изменяются существенно (в некоторых случаях на порядок). Этим объясняется множество разработанных составов для различных практических применений.

Особенности керамики

В керамическом материале вследствие особенностей технологии его изготовления всегда существуют внутренние и внешние дефекты в виде пор, включений, микротрещин. Поры являются одним из факторов, оказывающих существенное влияние на процесс разрушения керамики. Влияние пор неоднозначно и зависит от их количества, формы, размеров и пространственной ориентации. Как правило, поры локализуются на границах зёрен в особенности на участках стыковки нескольких зёрен. Даже в материалах, обладающих высокой плотностью (более 99%), наблюдаются остаточные микropоры, расположенные

преимущественно по границам зёрен. Поры являются концентраторами напряжений и могут вызывать изменение траектории трещины, которая распространяется в наиболее слабых местах, какими служат границы зёрен. Источником разрушения могут быть микропоры внутри зёрен.

Несмотря на значительные достижения предшествующих разработок, прогресс в совершенствовании указанных материалов в последние годы снизился. Это объясняется тем, что возможности улучшения электрофизических свойств пьезокерамики путем изменения химического состава практически исчерпаны. Вследствие этого на первый план выступает задача поиска новых приёмов совершенствования структуры и морфологии уже существующих материалов, которая может решаться, в частности, за счет применения различных физических воздействий как при приготовлении исходных порошков, так и в процессе изготовления керамики. Такими приёмами могут быть, в частности, методы компактирования сухих нанопорошков, обеспечивающие равномерное распределение плотности в прессовках сложной формы без применения каких-либо пластификаторов, являющихся потенциальными источниками примесей и дополнительной пористости в спекаемых изделиях, минимизацию внутренних напряжений и макродефектов (расслоений и трещин).

Прозрачная керамика

К классу функциональной керамики относится оптически прозрачная керамика. Прозрачные керамические материалы имеют практически беспористую структуру. В силу этого материалы оказались способными пропускать свет, сохраняя при этом другие свойства, присущие керамическим материалам аналогичного типа, а в ряде случаев и превосходя их. Так, в результате высокой плотности и отсутствия в большинстве прозрачных керамических материалов стекловидной фазы эти материалы не только более устойчивы по сравнению с обычными керамическими материалами к действию агрессивных сред, но и имеют высокий класс чистоты поверхности после их механической обработки. Сочетание светопрозрачности, высокой плотности и возможности получения изделий с высоким классом чистоты поверхности способствовало тому, что области применения прозрачных керамических материалов значительно расширились по сравнению с использованием обычных материалов аналогичного состава.

К числу прозрачных керамических материалов, нашедших достаточно широкое применение, следует отнести керамику на основе окиси алюминия. Эту керамику применяют в качестве материала для изготовления излучательных трубок-оболочек натриевых ламп высокого давления. Эти лампы характеризуются повышенной световой отдачей по сравнению с галогенными, ртутными лампами и лампами накаливания и поэтому более экономичны.

Менее широкое применение, обусловленное дороговизной исходного сырья, сложностью технологического процесса, требующего специального оборудования для его получения, находят материалы на основе окислов иттрия и магния, двуокиси циркония, алюмомагнезиальной шпинели, окиси бериллия, двуокиси титана и других соединений.

Появление прозрачных керамических материалов обусловлено потребностями новых областей техники, а также связано с созданием специальных приборов, работающих в условиях ночного видения, агрессивных сред, высоких температур, повышенных давлений и так далее. Использование стекла для этих целей ограничивало возможности приборов или зачастую вообще невозможно.

Основными факторами, существенно влияющими на прозрачность керамики, являются кристаллическая многофазность (гетерогенность), характер структуры, взаимное расположение кристаллов, их размер, наличие стекловидной и газовой фаз. Наиболее благоприятной кристаллической структурой является та, у

которой различие коэффициентов преломления по оптическим осям равно нулю, т.е. отсутствует анизотропия. Это – кубическая сингония, в которой коэффициенты преломления кристаллов по осям равны между собой. Правильная ориентация кристаллов повышает светопропускание керамики, беспорядочное, хаотичное расположение их приводит к снижению прозрачности, поскольку происходит рассеивание, а не направленное его прохождение. Существенное влияние на рассеивание света оказывает размер кристаллитов. Максимальное рассеивание света имеет место в случае, когда длина волны падающего света соответствует размеру кристалла. В связи с этим для керамического материала, пропускающего свет в видимой области спектра с длинами волн от 0,4 до 0,8 мкм, необходимо избегать наличия кристаллов этих размеров. Присутствие стекловидной фазы в керамическом материале с коэффициентом преломления, как правило, отличающимся от коэффициента преломления кристаллической фазы, снижает прозрачность. Особо отрицательное влияние на светопропускание оказывает газовая фаза (поры).

Методы формования порошковых материалов

Метод шликерного литья

Далее рассмотрим основные методы формования порошковых материалов.

Шликерное литьё – один из родоначальных методов формования керамических материалов, позволяющих без применения высоких давлений получать изделия любой формы с относительно равномерным распределением свойств по всему объёму прессовки. Шликер состоит из приготовленной соответствующим образом водной (или же с применением другой дисперсной среды) суспензии порошка требуемой текучести, которую заливают (иногда под избыточным давлением) в пористую керамическую или гипсовую форму требуемого внутреннего профиля. Жидкая фаза отфильтровывается (отсасывается) стенками пористой формы либо впитывается в тело гипсовой формы, а порошковая масса плотным и равномерным слоем располагается во внутренней полости формы. После просушки форму удаляют, а полученная таким образом деталь подаётся на следующую операцию спекания.

К преимуществам этого метода формования порошков следует отнести его простоту, дешевизну и то, что в процессе шликерного литья получается ненапряжённая структура, поскольку при уплотнении порошки не испытывают силового нагружения и не деформируются. Кроме того преимуществом шликерного литья является то, что прессовки, изготовленные этим методом формования порошков, имеют равномерное распределение плотности по всему их объёму изделия.

К недостаткам этого метода формования порошков следует отнести низкую прочность прессовок, а также многостадийность операций: подготовки шликера, сушки прессовок и весьма трудоёмкой финишной обработки изделий. Кроме того керамические изделия, изготовленные этим методом, как правило, имеют довольно высокую остаточную пористость, что сказывается на ухудшении их прочностных характеристик.

Метод литья из термопластичного шликера

Метод формования порошков литьём термопластичного шликера получен модернизацией шликерного литья. Здесь вместо водной суспензии порошка применяется термопластичный шликер, а вместо пористой или гипсовой формы применяется стальная пресс-форма. Это один из самых широко применяемых методов формования порошков. Реализуется этот метод, как правило, с использованием так называемых литьевых установок.

Литьевая установка представляет собой металлический стол с электромагнитом, с помощью которого жёстко закрепляется пресс-форма на столе. В комплект литьевой установки входит обогреваемая ёмкость, которая с помощью трубопровода соединяется с литниковой системой пресс-формы. Кроме того эта ёмкость соединена с системой сжатого воздуха. А также имеются узлы управления технологическим процессом.

Подготовка термопластичного шликера

Технология изготовления термопластичного шликера состоит из нескольких операций. Термопластичный шликер включает в себя керамический порошок и органическую связку. В качестве связующего вещества чаще всего используется парафин. Для равномерного распределения керамического порошка в парафине последний расплавляют или растворяют и массу тщательно перемешивают. Необходимое количество связующего вещества в зависимости от дисперсности порошка изменяется от 20 до 40% от массы порошка. Термопластичный шликер в готовом виде при комнатной температуре является комкообразным твёрдым веществом.

Литьё термопластичного шликера

Формование порошков литьём термопластичного шликера осуществляется следующим образом. Шликер загружается в ёмкость литьевой установки и разогревается до температуры 120-140 °С, при этом он переходит в вязкотекучее состояние. На столе литьевой установки с помощью электромагнита закрепляется пресс-форма таким образом, что её литниковая система сопрягается с трубопроводом ёмкости, заполненной термопластичным шликером. В стальной пресс-форме (в её верхней части) имеются отверстия для выхода воздуха в процессе её заполнения шликером. Включается клапан подачи сжатого воздуха давлением до 7 атм и происходит заполнение пресс-формы вязкотекучим шликером. В процессе охлаждения пресс-формы прессовка усаживается (уменьшаются её линейные размеры), после чего она легко извлекается из пресс-формы. Далее в вытяжном шкафу прессовки нагревают до температуры 300-500°С, при которой происходит разложение и удаление связующего вещества из прессовки.

Существенным преимуществом этого метода формования порошков является то, что он позволяет изготавливать прессовки довольно сложной формы. Кроме того ему присущи преимущества метода шликерного литья, а именно: отсутствие напряжений в прессовке и равномерное распределение плотности по всему объёму прессовки.

Самым большим недостатком метода литья термопластичного шликера является загрязнение керамики остатками разложения связующего вещества, что существенно ухудшает её эксплуатационные характеристики. Кроме того высокая остаточная пористость не позволяет полностью использовать потенциальные возможности изготавливаемой керамики.

Проблемы использования пластификаторов

Связующие и системы пластификаторов для керамической технологии исторически разрабатывались методом проб и ошибок и мы ещё очень далеки от полного понимания влияния органических добавок на поведение гранулы в процессе компактирования. Без такого понимания ситуация остается неизменной, как и десятилетия назад. Для разработки систем пластификаторов должны быть исследованы соотношения реакции пластификатора на приложенное формирующее давление. Установлено, что этот отклик на микроскопическом уровне существенно зависит от характера сложных межфазных границ. Однако даже в относительно

простых порошковых системах распределение пластификатора, прочность границы раздела органическое/неорганическое, влияние окружающей среды нелегко определять количественно. Изменяющаяся внутренняя структура керамических агломератов, распределение примесей и пластификатора в них (например, сегрегированного на шейке частицы в сравнении с однородно распределенным в виде пленки вокруг отдельных частиц) являются усложняющими факторами, которые делают предсказания поведения и влияния пластификаторов при прессовании и спекании затруднительными.

Лекция № 2

Холодное статическое прессование в закрытых пресс-формах

Холодное статическое прессование в закрытых пресс-формах является относительно простым по технологической реализации и универсальным для прессования изделий различной формы из порошков любых составов. Этот метод формования порошков позволяет реализовать многоместную схему прессования в условиях массового производства, поэтому он достаточно широко распространён.

Требования к пресс-форме

Закрытая пресс-форма состоит в простейшем случае из матрицы, нижнего и верхнего пуансонов. Нижний, как правило, неподвижный пуансон закрывает снизу отверстие матрицы, сверху в матрицу засыпается керамический порошок, вставляется в матрицу верхний пуансон, к которому прикладывается усилие прессования. Прессовка может выдерживаться под нормированным усилием прессования некоторый промежуток времени. В пресс-формах, изготовленных из инструментальных сталей, давление прессования может достигать 850 Мпа. После снятия усилия прессования из матрицы извлекается нижний пуансон, прессовка выталкивается из матрицы некоторым усилием с помощью верхнего пуансона. Для формования нанопорошков пресс-формы должны быть изготовлены из инструментальной стали и закалены до твёрдости 55-60 HRC, при этом зазор между матрицей и пуансонами должен быть минимальным (не более 3 мкм).

Теоретическому описанию методов холодного статического прессования порошков посвящено большое число работ. Уплотнение порошкового тела в процессе такого прессования может описываться уравнениями логарифмического, степенного или экспоненциального вида в зависимости от используемых моделей уплотнения – континуальных, дискретных, моделей конечных или граничных элементов.

Недостатки метода

Недостатки всех модификаций этого способа прессования связаны с неравномерным распределением свойств формируемого изделия по его объёму. Общеизвестно, что напряжение неоднородно распределяется и/или передается в уплотнённом гранулярном материале. Градиенты напряжения в процессе формования приводят к различной деформации и градиентами плотности внутри прессуемого порошкового компакта.

Бальшин исследовал прессование компакта, содержащего чередующиеся слои порошкового металла и графита, чтобы наблюдать эти эффекты. Анализ срезов компактов после прессования показал различное движение слоёв разного сорта.

Распределение давления в металлических порошковых компактах исследовалось также с помощью чувствительных тензодатчиков, помещавшихся на поверхностях компакта. При одностороннем одноосном компактировании было определено, что среднее давление уменьшалось от верхней поверхности, смежной с пуансоном, к нижней статической поверхности. На верхней поверхности давление увеличивалось от центра к краю пресс-формы. На нижней поверхности давление уменьшалось от центра к внешнему краю.

Использовались тензодатчики и для определения передачи усилия прессования в течение процесса компактирования керамических порошков. Были

определены распределения внутреннего давления, показавшие, что изменения давления обуславливаются факторами, зависящими от свойств компактируемого материала, а не только от расстояния в компакте от приложенной нагрузки.

Предпринималось много попыток количественного определения градиентов плотности в спрессованных порошковых компактах измерением/отображением плотности в поперечных разрезах как функции пространственного положения. Эти трудоемкие методы могут дать важную информацию о градиентах плотности, однако распространение такого подхода для полного трехмерного описания даже одного компакта экспериментально весьма сложно. Эта методика также несет большую вероятность получения артефактов, особенно когда имеется дело с мягкими агломератами, компактами малой плотности или с зонами малой плотности в компактах.

Исследования микротвёрдости, менее чувствительные к артефактам от разрезания/полировки и к систематическим погрешностям измерений (или к модельным приближениям программного обеспечения в современных исследованиях), обеспечили более надёжное изучение градиентов плотности.

В дополнение к сказанному, в таблице 1 представлены другие методы, разработанные для измерения и отображения градиентов плотности в спрессованных порошковых компактах.

Таблица 1.

Методы для определения характеристик и построения изображений градиентов плотности в порошковых компактах

Метод	Принцип
Металлографический послойный анализ срезов	Пористость можно наблюдать и определять количественно напрямую (например, с помощью количественной стереологии)
Дифференциальная механическая обработка	Скорость удаления материала с детали и контроль пористости
Микротвёрдость	Твёрдость масштабируется с плотностью
Рентгеновская томография	Поглощение рентгеновского излучения масштабируется с плотностью
Рентгеновская радиография	Поглощение рентгеновского излучения масштабируется с плотностью
Акустический (ультразвук)	Скорость звука в материале масштабируется с плотностью
Ядерный магнитный резонанс	Поры, заполненные ЯМР-активными ядрами, могут быть выявлены и проанализированы

Эти изображения плотности в сечениях порошковых компактов имели большое значение как для понимания уплотнения, так и для разработки различных методов моделирования.

Градиенты плотности, существующие после операций прессования, влияют на соблюдение допусков размеров компакта после отжига. Это широко распространенная проблема в технологии компактирования и спекания керамики. Так, изменения размера компакта ZnO в течение спекания показали, что усадка протекает не равномерно по объёму и градиенты плотности сохраняются в течение промежуточных стадий спекания: зона высокой плотности сжималась быстрее, чем зона низкой плотности. В то время как при консолидации в процессе спекания

уменьшается поверхностная энергия системы (вследствие сокращения площади поверхности частиц при формировании зёрен), постепенно проявляется связь между структурой на разных уровнях и ходом усадки: на уровне частиц происходит укрупнение (рост) зёрен, на уровне агломератов структура также изменяется – растут «межагломератные» поры. Поскольку эти изменения больше по масштабу (они происходят на уровне макроструктуры), то эта эволюция структуры агломератов в процессе спекания может в конечном счете лимитировать конечные свойства керамики.

Причины появления дефектов прессовок

Рассмотрим основные типы и возможные причины возникновения макродефектов (трещин, каверн, сколов и т.п.) в случае такого прессования.

Силы бокового давления, постоянно возрастающие с повышением давления прессования, приводят к эффекту упругого последействия. Этот эффект проявляется, когда при снятии давления прессования порошковое тело получает возможность расширяться вдоль оси прессования на величину, зависящую от его упругих свойств. В объёме прессовки возникают неравномерные разрушающие напряжения. Кроме того, на прессовку после снятия давления прессования оказывает влияние матрица пресс-формы, расширенная распирающими усилиями бокового давления в процессе компактирования. После снятия давления прессования внутренняя полость матрицы радиально сжимается на величину, зависящую от силы бокового давления, толщины стенки матрицы и упругих свойств её материала.

При высоких давлениях, значительной жёсткости керамических порошков и недостаточной прочности отпрессованного брикета указанные факторы приводят к его разрушению. Возникающие трещины относятся к дефектам раздавливания, для избежания которых требуется искать оптимальную величину давления прессования, при которой прессовка имеет достаточную для дальнейшей технологической обработки прочность и величину упругого последействия, не приводящую к её разрушению.

Следует заметить, что не для всех типов порошковых материалов такое оптимальное давление существует. Для некоторых трудноуплотняемых, жёстких порошков (например, ряда боридов, карбидов) метод сухого одноосного статического прессования в закрытых пресс-формах не пригоден. Для этих порошков величина упругого последействия при любом давлении прессования превышает величину предельно допустимого формоизменения прессовки. Для предотвращения разрушения образцов приходится добавлять в порошок значительное количество пластификатора или связки. С той же целью приходится увеличивать толщину стенки матрицы или применять для её изготовления материал с высоким значением модуля Юнга. Всё это накладывает определённые ограничения на исследуемый диапазон давлений прессования и повышает общие требования к качеству изготовления и материала пресс-формы.

В промышленных технологиях сухого прессования градиенты плотности компактов являются причиной невоспроизводимости геометрических размеров изделий. Величина разброса размеров определяет ритмичность работы автоматических линий прессования и степень сложности послеотжиговой финишной обработки. Поэтому решение проблемы прогнозирования и управления процессом уплотнения актуально для обеспечения идентичных распределений плотности после прессования во всех прессовках технологической линии, т.е. для достижения воспроизводимости свойств компактов и керамических изделий.

Прессование в пресс-формах с конической частью матрицы

Метод прессования порошков в пресс-формах с конической частью матрицы является модификацией холодного статического прессования в закрытых пресс-формах. Поскольку в процессе компактирования на разных его стадиях трение порошкового тела о стенки матрицы является важным фактором, определяющим качество изделия, то возникает необходимость улучшения условий формования и извлечения прессовки путём конструктивного изменения классической схемы прессования.

Вариантом такого изменения является распушка, выполненная в зоне извлечения прессовки из матрицы (рис.2). Однако наличие распушки не всегда позволяет бездефектно извлечь прессовку, поскольку область плавного перехода цилиндрической части матрицы в коническую не может быть больше высоты изделия. И поэтому в процессе прохождения через область перехода изделие будет находиться в неравномерном по высоте радиально-напряжённом состоянии. Этого можно избежать, если по окончании процесса прессования прессовка уже будет находиться не в цилиндрической, а в конической части полости матрицы. В этом случае извлечение прессовки из пресс-формы будет сопровождаться плавно изменяющимся по высоте ослаблением сил радиального упругого последействия. Изменив таким образом направление действия сил пристенного трения (рис.1) относительно оси прессования, можно изменить характер распределения плотности по высоте прессовки и обеспечить равномерное снятие механических напряжений при её извлечении.

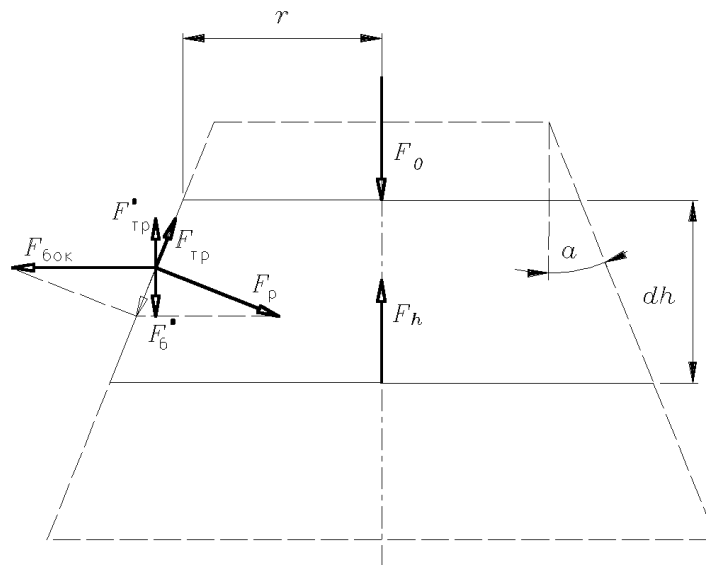


Рис..1. Распределение сил в малом слое конической прессовки

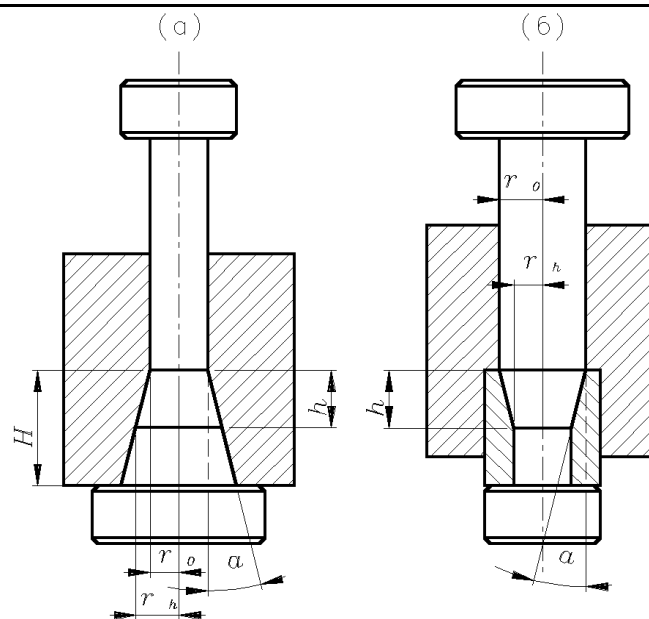


Рис..2. Схема формования порошка в конической полости с положительной (а) и отрицательной (б) величиной угла конусности

Извлечение прессовки из конической полости матрицы будет сопровождаться равномерным ослаблением радиальных напряжений при любой величине угла конусности. Но от этого угла зависит величина усилия выталкивания прессовки из полости матрицы, а следовательно и уровень нежелательного дополнительного разрушающего воздействия, оказываемого на прессовку. Оценим влияние величины конусности на процесс извлечения прессовки.

Коэффициент трения скольжения одного материала по поверхности другого равен тангенсу угла наклона этой поверхности к горизонтальной, при котором материал начинает своё движение под действием любой вертикальной силы.

Таким образом, для предотвращения разрушения прессовки (при её извлечении) сколь угодно большой силой бокового распора необходимо, чтобы угол между поверхностью скольжения прессовки (её боковой поверхностью) и направлением выхода прессовки (осью прессования) был не меньше угла трения (равного арктангенсу коэффициента трения) материала порошка о материал пресс-формы.

В этом случае при любой силе бокового распора порошковое тело не будет заклиниваться в матрице и проскользнёт по её боковой поверхности с одновременным и равномерным по высоте ослаблением внутренних радиальных напряжений. Однако при снятии давления прессования и удалении нижнего пуансона необходимо, чтобы полное высвобождение прессовки (т.е. реализация упругого последействия) произошло до того, как нижняя часть прессовки выйдет за пределы матрицы. В противном случае в прессовке могут возникнуть расслаивающие (сдвиговые) напряжения, когда часть её остаётся зажатой в матрице, а часть, ни чем не удерживаемая, имеет возможность свободного расширения в поперечном направлении. При недостаточной прочности прессовки подобные ситуации обычно сопровождаются разрушениями типа расслаивания. Для исключения этого эффекта высота конусной части матрицы должна быть не меньше высоты прессовки в свободном состоянии, т.е. с учётом упругого последействия во всех направлениях.

Схема двустороннего одноосного прессования

Критерием качественного изготовления изделий технической керамики часто является высокая плотность. Например, при оптимизации зависимости плотности от давления прессования, для достижения максимальной плотности, минимизации упругого последействия и расслаивания прессовки делают упор на определение характеристик и контроль общего (макроскопического) состояния порошкового компакта.

К сожалению, этот упор на макроскопические эффекты привел к общему пренебрежению состоянием компакта на микроструктурном уровне. Переменные контроля процесса компактирования порошка были определены и обсуждены многими исследователями, но их количественное применение для предсказания и управления режимом компактирования было ограничено. Прогресс в компьютерном моделировании и экспериментальной технике определения характеристик порошкового тела теперь позволяют количественно характеризовать и моделировать микроструктуру прессовок. Эти возможности обеспечивают научную и технологическую основу, необходимую для предсказания и управления эволюцией микроструктуры в процессе прессования нанопорошков, но пока находятся в стадии становления и требуют подробной разработки.

Двустороннее одноосное прессование порошков – это ещё одна модификация метода холодного статического прессования в закрытых пресс-формах. Как уже отмечалось ранее, основным недостатком метода холодного статического прессования порошков является различная плотность по объёму прессовки. Из-за потерь усилия прессования на преодоление сил пристенного трения порошка слои прессовки, расположенные ближе к прессующему пуансону, имеют более высокую плотность по сравнению со слоями, расположенными ближе к нижнему неподвижному пуансону. Эта разница в плотностях тем больше, чем больше форм-фактор, т.е. отношение высоты прессовки к её диаметру. Именно поэтому не рекомендуется изготавливать методом холодного статического прессования изделия с форм-фактором более единицы. С целью частичного устранения этого недостатка пресс-форма выполняется таким образом, чтобы оба пуансона (верхний и нижний) стали прессующими.

Процесс прессования с использованием таких пресс-форм осуществляется следующим образом. В матрицу вставляется нижний пуансон и фиксируется в определённом положении с помощью разъёмной распорной втулки. Затем сверху в матрицу засыпается навеска керамического порошка, вставляется верхний пуансон в отверстие матрицы, после чего порошок слегка подпрессовывается с помощью гидравлического пресса. Подпрессовка порошка производится таким образом, чтобы матрица оказалась в зафиксированном положении усилием бокового распора. После этого давление прессования снимается, из пресс-формы извлекается распорная втулка и производится окончательное прессование порошка обоими пуансонами. Прессовка извлекается из матрицы традиционным способом с помощью одного из пуансонов. Этим методом можно изготавливать изделия с форм-фактором до двух единиц.

Лекция № 3

Методы прессования порошков с равномерным распределением плотности прессовки

Изостатическое прессование

Широкое распространение в порошковой технологии получили методы изостатического прессования в гидро- или газостатах. При этом существует холодное изостатическое прессование, горячее изостатическое прессование и квазиизостатическое прессование порошков. Изостатическое прессование заключается в уплотнении порошка в условиях всестороннего сжатия. Осуществляется это следующим образом. Порошок засыпается в эластичную (например, тонкую резиновую) форму, которая герметично закрывается и помещается в сосуд высокого давления. Этот сосуд герметично закрывается, заполняется жидкостью в случае гидростата или газом в случае газостата.

Этот метод даёт возможность изготавливать из пластичных, малопластичных и непластичных порошкообразных материалов высокопрочные изделия, форма и размер которых не позволяют применять другие способы изготовления изделий. В газостатах в большинстве случаев подвергают прессованию не порошки, а предварительно полученную тем или иным способом заготовку.

Эти методы обеспечивают равномерную плотность прессовок, но они не применимы для изготовления деталей со сложной геометрией внутренних поверхностей (конические отверстия или другие отверстия переменного сечения). Метод горячего изостатического прессования реализуется на сложном оборудовании высокого давления при высоких температурах и предполагает одноразовое использование пресс-форм.

Квазиизостатическое прессование

Квазиизостатическое прессование отличается от изостатического прессования тем, что в нём не используется жидкость (или газ) при прессовании, вместо них используется обычная стальная пресс-форма, в которую помещается порошок в толстостенной эластичной оболочке, сжимающейся при приложении давления к пуансону пресс-формы. Принцип квазиизостатического прессования заключается в том, что средой, передающей равномерное давление, служит эластичный элемент (из резины, синтетического каучука и т.п.), который одновременно является деталью пресс-формы, оформляющей наружную и внутреннюю поверхность прессовки. Уплотнение порошка происходит за счёт сжатия эластичной оболочки, помещённой в закрытую жёсткую пресс-форму. Эластичный элемент при объёмной деформации передаёт приложенное давление на прессуемый порошок подобно жидкости высокой вязкости (квазизидкости). Таким образом, давление пресса передаётся на всю поверхность прессуемого изделия изостатически, обеспечивая его объёмное сжатие. Благодаря этому полученные прессовки имеют одинаковую плотность в любом сечении. Однако некоторые перепады плотности в этих прессовках всё-таки наблюдаются от периферии к центру прессовок и обусловлены тем, что периферийные слои уплотняются быстрее и препятствуют передаче давления прессования внутрь.

Существенными недостатками изостатического и квазиизостатического прессования являются трудоёмкость изготовления эластичных пресс-форм, невозможность их автоматизации и применения многоместной схемы прессования при массовом производстве, обеспечения заданных размеров прессовок (особенно при изготовлении прессовок сложной формы). Эти методы применяются для

производства изделий относительно простой формы с их последующей механической обработкой.

Горячее прессование

Одним из перспективных методов формования порошковых материалов является способ горячего прессования, который обеспечивает получение керамических изделий с малым перепадом плотности по объёму. Этот метод заключается в прессовании порошковых материалов при высоких температурах, т.е. практически совмещает две операции изготовления керамики – формование и спекание изделия в одной.

Метод горячего прессования эффективен в производстве некоторых типов нанокерамики, обладающей эффектом сверхпластичности при повышенных температурах, что позволяет значительно снизить стоимость изделий из-за устранения весьма дорогостоящей операции механической обработки готового керамического изделия. Однако применение метода горячего прессования ограничено высокими требованиями к материалу пресс-формы, который должен быть инертным по отношению к прессуемым порошкам при повышенных температурах, жаропрочным, не обладающим свойством сверхпластичности и не дорогим.

Метод горячего прессования наиболее актуален в производстве конструкционной керамики, обладающей эффектом сверхпластичности при повышенных температурах. Горячее прессование керамических материалов осуществляется зачастую в графитовых пресс-формах в защитной атмосфере (например, в аргоне) или без неё при высоких температурах и, как правило, в индукционных печах нагрева.

Достоинством метода горячего прессования являются хорошие прочностные характеристики получаемых изделий, минимальные допуски по размерам изделий, сокращение времени спекания, поскольку процессы прессования и спекания совмещаются.

Недостатком метода является быстрый износ пресс-форм и невысокая производительность процесса. Зачастую пресс-формы используются одноразово. Кроме того, по данным японского исследователя Окадзаки, у керамических сегнетоэлектриков, полученных горячим прессованием, по сравнению с изделиями, полученными обычным обжигом, ухудшаются эксплуатационные свойства из-за наличия остаточных напряжений и нарушения стехиометрии материала. По выводам Окадзаки, после горячего прессования некоторых типов электрокерамики её прочностные и макроструктурные характеристики улучшаются, однако сегнетоэлектрические и ферромагнитные свойства ухудшаются. Кроме того, ряд авторов (например, Шевченко А.В. и др. в статье «Высокотехнологичная керамика на основе диоксида циркония», опубликованной в журнале «Огнеупоры и техническая керамика» №9, 2000) отмечают значительный рост зёрен в циркониевой керамике, изготовленной методом горячего прессования.

Динамические, высокоэнергетические и импульсные методы прессования

При динамических методах прессования уплотнение порошков осуществляется ударными волнами. В качестве энергоносителя используют электрогидравлический разряд батареи высоковольтных конденсаторов через зазор в воде между двумя электродами, энергию импульсного магнитного поля, сжатых и горючих газов и жидкостей, а также взрывчатых веществ.

К этим методам относятся изотермическая штамповка, магнито-импульсное, взрывное, гидродинамическое, ударное прессование, электроконсолидация и вибрационное формование. Разработка этих методов потребовалась для решения проблем прессования трудноформуемых порошков, в частности, высокодисперсных керамических. Использование тех или иных физических процессов при высоких энергиях их протекания позволяет достигать лучших результатов, чем в случаях компактирования традиционными методами.

Указанные динамические методы компактирования порошков протекают при высоких динамических (импульсных) давлениях (более 1 ГПа), что определяет высокие требования к прочностным характеристикам матриц пресс-форм, ограничивает возможности изготовления крупногабаритных керамических изделий (размерами выше 100 мм). Как правило, требуются специальные операции предварительной подготовки порошков для разрушения агломератов, удаления сорбированных газов (весьма актуально для нанопорошков): вакуумирование и отжиг при повышенных температурах. В силу импульсного характера воздействия в компактах создаются нерелаксированные напряжения, которые требуется снимать отжигом перед извлечением прессовок из пресс-форм. Кроме того динамические методы формования не позволяют проводить многоместное прессование в условиях серийного производства изделий из порошковых материалов.

Магнито-импульсный метод прессования

Преимущества метода

Для компактирования нанопорошков достаточно эффективным оказался магнито-импульсный метод прессования, предложенный группой екатеринбургских учёных во главе с В.В. Ивановым. Магнито-импульсный метод – это одна из разновидностей динамических методов компактирования. Этот метод обеспечивает сухое интенсивное прессование порошков, метод позволяет генерировать импульсные волны сжатия с амплитудой до 5 ГПа и длительностью в несколько микросекунд. Метод основан на концентрации силового действия магнитного поля мощных импульсных токов, позволяет относительно просто управлять параметрами волны сжатия, экологически чист и значительно безопаснее динамических методов, использующих взрывчатые вещества. Применение импульсных давлений обеспечивает более высокую плотность прессовок по сравнению с известными данными по статическому прессованию. Это указывает на эффективное преодоление межчастичных сил трения при быстром движении порошковой среды. Магнито-импульсный метод прессования позволяет частично уменьшить рост зёрен в процессе консолидации за счёт резкого сокращения продолжительности процесса и выделения дополнительной теплоты в местах контакта наночастиц вследствие быстрого проскальзывания их друг относительно друга.

Реализация метода

Магнито-импульсный метод прессования реализуется следующим образом. Индуктор создаёт импульсное магнитное поле. Механический импульс, сжимающий порошок, генерируется в результате взаимодействия импульсного магнитного поля с проводящей поверхностью концентратора. Концентратор приводит в действие верхний пуансон, которым сжимается порошок. Перемещение концентратора основано на использовании диамагнитного эффекта выталкивания проводника из зоны действия импульсного магнитного поля. Матрица с прессуемым порошком помещается в вакуумную камеру, и все операции с порошком осуществляются в вакууме.

В отличие от статических методов прессования импульсные волны сжатия сопровождаются интенсивным разогревом порошка за счёт быстрого выделения энергии при трении его частиц в процессе упаковки. При определённых условиях, подбором параметров волны сжатия, можно реализовать динамическое горячее прессование ультрадисперсного порошка за счёт высокой поверхностной энергии последнего. Полученные прессовки вместе с матрицей подвергаются термообработке (при температуре 300 - 450°C) с целью снятия внутренних механических напряжений, после чего производится их извлечение из матрицы.

Применение метода

Магнито-импульсный метод прессования используется для получения изделий различной формы, при этом в большинстве случаев эти изделия не требуют какой-либо механической обработки. Плотность прессовок, полученных этим методом, может достигать 95% от теоретической плотности материала.

Механизм действия метода взрывного прессования заключается в активации частиц порошков и дополнительном их измельчении в ходе нагружения. Вследствие этого повышается дефектность кристаллической решётки прессуемых частиц порошка, увеличивается суммарная удельная поверхность порошка и площадь контактов между его частицами. Всё это приводит к активации спекания или синтеза материала.

Однако этот метод имеет свои особенности, и при его использовании необходимо решать ряд задач специфического плана: например, определять величину давления прессования, осуществлять выбор материала пресс-формы и её конструктивных параметров. Основными физическими факторами, влияющими на процессы прессования, является скорость взрывного нагружения и направление распространения взрывной волны. Разработаны режимы взрывного прессования, обеспечивающие получение качественных компактов различных размеров и форм, не имеющих трещин, расслоений и других макродефектов.

Особенности формования нанопорошков

Проблемы формования нанопорошков

Компактирование плотных прессовок из ультрадисперсных порошков с равномерной плотностью по объёму является серьёзной проблемой, поскольку нанопорошки плохо прессуются и традиционные методы статического прессования не приводят к достаточно высокой плотности прессовок. Физической причиной плохой прессуемости нанопорошков являются межчастичные адгезионные силы, относительная величина которых резко возрастает с уменьшением размера частиц, а значит и существенно возрастает компонента межчастичного трения в прессуемом порошковом теле. В то же время для пылевидных нанопорошков характерна низкая насыпная плотность вследствие большого объёма сорбированных газов. Именно поэтому традиционные методы статического прессования не приводят к достаточно высокой плотности прессовок.

Особенности формования нанопорошков

Следовательно, особенности порошковой технологии нанопорошков связаны с их высокой удельной поверхностью, которая обуславливает высокую химическую и поверхностную активность (склонность к агломерации, сорбционную способность), существенно более высокие (по сравнению с традиционными порошками) значения межчастичного и пристенного трения при компактировании, упругого последствия компактов.

Важным фактором для прессования нанопорошков и спекания нанокерамики с минимальными значениями пористости и содержания примесей

является высокая сорбционная способность нанопорошков. Количество физически и химически сорбированных газов в нанопорошках металлов и их оксидов может достигать 20%. Отсюда возникают особые требования к хранению, технологической подготовке и применению нанопорошков на всех этапах порошковой технологии.

С другой стороны высокая поверхностная активность нанопорошков из-за большой доли поверхностных атомов в наночастицах должна приводить к более высоким коэффициентам диффузии при механоактивации и спекании, к снижению температуры эффективного протекания этих процессов. Однако на практике возникает проблема сохранения наноструктуры компактов до спекания, т.е. предотвращения интенсивной агломерации наночастиц при высоких давлениях прессования, чтобы сохранить центры зародышеобразования нанозёрен перед спеканием и предотвратить рост зёрен в процессе спекания.

Для пылевидных нанопорошков ещё более сложной проблемой, чем для микронных порошков, является достижение равномерной плотности по всему объёму компактов заданной формы и предотвращение образования в компактах макродефектов от внутренних напряжений в прессовках из-за высокого упругого последействия, что особенно характерно для жёстких керамических нанопорошков.

Дисперсность порошков оказывает на их уплотняемость гораздо большее влияние, чем их физико-механические свойства. Например, в ультрадисперсном состоянии порошки пластичного никеля и хрупкого нитрида кремния прессуются практически одинаково, несмотря на различия их свойств. Тем не менее, тип нанопорошка имеет существенное значение для описания процесса их прессования и разработки методов компактирования.

Итак, нанопорошкам свойственно агломерирование и высокая сорбционная активность; межчастичное и пристенное трение при прессовании нанопорошков существенно выше, а насыпная плотность ниже, чем для обычных порошков. Поэтому традиционные методы прессования пылевидных нанопорошков не обеспечивают равномерную плотность по всему объёму прессовок (особенно в случае их сложной геометрической формы), приводят к локальным градиентам плотности в прессовках нанопорошков, высоким внутренним напряжениям, большому упругому последействию, а в результате к растрескиванию или разрушению прессовок.

Таким образом, при разработке методов создания компактных наноматериалов большую актуальность приобрела проблема компактирования нанопорошков, особенно непластичных, трудно прессуемых пылевидных нанопорошков керамических составов. В связи с указанными особенностями нанопорошков потребовалась разработка специальных методов их компактирования.

Лекция № 4

Ультразвуковой и коллекторный методы формования порошков

В Томском политехническом университете (в **Научно-образовательном и инновационном центре «Наноматериалы и нанотехнологии»**) разработаны специальные методы компактирования нанопорошков: ультразвуковой и коллекторный методы.

Проблемы пристенного трения

Как уже ранее отмечалось, основной причиной, влияющей на неравномерное распределение плотности по объёму порошкового изделия, прессуемого в закрытой жёсткой пресс-форме, являются процессы трения. При компактировании нанопорошков, имеющих большую удельную поверхность, эффекты трения проявляются в значительно большей степени, чем для крупнодисперсных порошков. Таким образом, добиться удовлетворительной равномерности распределения плотности по объёму формируемого порошкового тела можно, если существенно уменьшить влияние процессов пристенного трения.

Обычно эта задача решается путём прессования порошков с введёнными в них пластификаторами и связками или в условиях пластического течения при повышенных температурах. Но в этих случаях необходимы стадии удаления примесных компонентов до или в процессе спекания, использование дополнительного оборудования и дорогостоящих недолговечных пресс-форм для горячего прессования. Главным недостатком формования порошков с применением пластификаторов или связующих веществ является то, что в керамике остаются продукты их разложения, которые существенно ухудшают эксплуатационные свойства керамических изделий.

Сущность ультразвукового прессования порошков

Снизить степень негативного влияния пристенного трения без использования пластификаторов возможно механическими ультразвуковыми колебаниями формообразующих поверхностей пресс-формы достаточной интенсивности. В этом случае в паре трения «стенка-прессовка» будет возникать периодический отрыв поверхностей и силы трения будут действовать только в моменты их соприкосновения. Таким образом, эффективный коэффициент трения будет снижен. За счёт такого воздействия возможно также уменьшить силы трения между наночастицами порошка, что важно для повышения плотности их упаковки. Кроме того, мощное ультразвуковое воздействие является способом деагломерации и механоактивации наночастиц порошка в процессе его компактирования непосредственно перед спеканием.

Авторами ультразвукового способа формования порошков предложен и обоснован метод сухого прессования керамических нанопорошков под ультразвуковым воздействием в квазирезонансных условиях. Метод заключается в том, что колебательное смещение частиц или агломератов нанопорошка под действием ультразвука, осуществляемом в некотором диапазоне давлений прессования, близко к средним размерам этих частиц (агломератов). Для этой цели подбирают соответствующую амплитуду колебаний, подводимых к пресс-форме. Тем самым используется равномерный фактор нанопорошков, когда даже на достаточно большой глубине прессовки колебательные смещения наночастиц порошка от действия затухающего ультразвука будут соизмеримы с их малым размером.

Оптимальное квазирезонансное ультразвуковое воздействие всего объёма прессовки в идеальном случае предполагает монодисперсность порошка и отсутствие затухания колебаний в порошковой среде. Реально порошок всегда полидисперсный, а амплитуда колебаний, передающихся от стенки пресс-формы в порошковое тело, затухает по мере удаления от стенок к центру пресс-формы. Однако практически при любой амплитуде ультразвуковых колебаний найдётся такая область порошкового тела, в которой диапазон размеров частиц будет соответствовать их колебательному смещению. Поскольку в процессе прессования плотность порошкового тела постоянно изменяется, то меняются и условия прохождения ультразвуковой волны через прессовку. Таким образом, эффективному квазирезонансному воздействию на разных стадиях прессования будут последовательно подвергаться все области порошкового тела.

Оборудование для реализации ультразвукового метода

Для ультразвукового воздействия на керамические порошковые материалы и их компактирования с наложением мощных ультразвуковых колебаний используется как серийно изготавливаемое оборудование (ультразвуковой генератор, магнитострикционные преобразователи, гидравлический пресс), так и специально разработанная для этих целей ультразвуковая и прессовая оснастка, передающая усилие прессования от гидравлического пресса и ультразвуковые колебания от магнитострикционных преобразователей в зону компактирования порошка.

Взамен прежних громоздких ламповых и тиристорных ультразвуковых генераторов в настоящее время отечественной промышленностью выпускаются малогабаритные генераторы с автоматической подстройкой частоты. Мы располагаем как ламповыми ультразвуковыми генераторами, так и современным генератором номинальной мощностью 5 кВт.

Для преобразования электрических колебаний в механические обычно используются ультразвуковые преобразователи двух типов. Пьезоэлектрические преобразователи характеризуются высокой добротностью, но их применение ограничено по мощности (до 900 Вт) и необходимостью использования при больших мощностях принудительного воздушного охлаждения. Нами используются магнитострикционные преобразователи с водяным охлаждением номинальной мощностью 1,5 и 2 кВт.

Для передачи ультразвуковых колебаний объекту воздействия и согласования нагрузки служат акустические волноводы и согласующие устройства, основные методы расчёта и конструирования которых изложены в книгах: Агранат Б.А., Дубровин М.А., Хавский Н.Н., Эскин Г.И. Основы физики и техники ультразвука. – М.: Высшая школа, 1987. – 352с. и Гершгал В.В., Фридман В.М. Ультразвуковая технологическая аппаратура. – М.: Энергия, 1976. – 320с. Магнитострикционные преобразователи не позволяют получать на рабочем конце колебания высокой интенсивности (амплитуды колебательного смещения). Для повышения величины амплитуды воздействия используют ультразвуковые концентраторы (трансформаторы скорости), представляющие собой акустические волноводы стержневого типа переменного сечения или переменной плотности, присоединяемые к преобразователю более широким концом или частью с большей плотностью материала. Принцип действия стержневого концентратора основан на увеличении амплитуды колебательного смещения в стержне вследствие уменьшения его поперечного сечения или плотности в соответствии с законом сохранения количества движения.

Известны несколько способов подведения ультразвуковых колебаний по отношению к направлению усилия статического прессования порошков:

радиальный, продольный и тангенциальный. Нами конструировались пресс-формы для реализации первых двух способов, как наиболее технологичных.

Конструирование ультразвуковых пресс-форм

Для конструирования пресс-форм с радиальным подведением ультразвуковых колебаний вибрирующая акустическая система рассчитывалась с учетом геометрии изделия и акустических свойств материалов пресс-формы. В результате разработана пресс-форма и технологическая оснастка для формования образцов из оксидных ультрадисперсных порошков в акустическом поле, представляющая собой стальную цилиндрическую пресс-форму, к матрице которой через экспоненциальный трансформатор скорости звука в радиальном направлении подводят ультразвуковые колебания от магнитострикционного преобразователя, а вдоль вертикальной оси прикладывалось статическое давление прессования P (рис. 1).

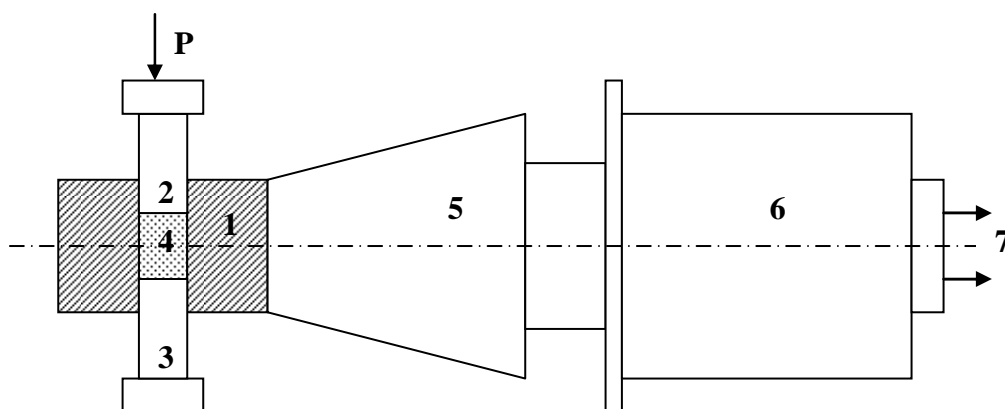


Рис..1. Ультразвуковая пресс-форма с радиальным подведением колебаний: 1-матрица, 2- пуансон, 3-пята, 4-прессуемый порошок, 5-экспоненциальный УЗ-концентратор; 6-магнитострикционный преобразователь, 7-подсоединение УЗ-генератора

Нами разработана ультразвуковая пресс-форма, в которой радиально-подведенные колебания эффективно трансформируются в продольные. Отличительной особенностью является конструкция матрицы, выполненной в виде двухстержневой системы волноводов (рис. 2).

Длина L каждого из акустических стержней кратна половине длины волны l ультразвуковых колебаний в материале стержней:

$$L = n l / 2$$

В этом случае на торцах стержней находятся пучности колебаний, а в точке пересечения осей стержней - узел колебаний; при интерференции волн в каждой точке зоны пересечения стержней результирующая амплитуда ультразвуковых колебаний A выражается соотношением:

$$A = (A_1^2 + A_2^2 + 2A_1A_2\cos\varphi)^{1/2},$$

где A_1, A_2 - амплитуды ультразвуковых колебаний в стержнях 1 и 2, φ - разность фаз ультразвуковых колебаний.

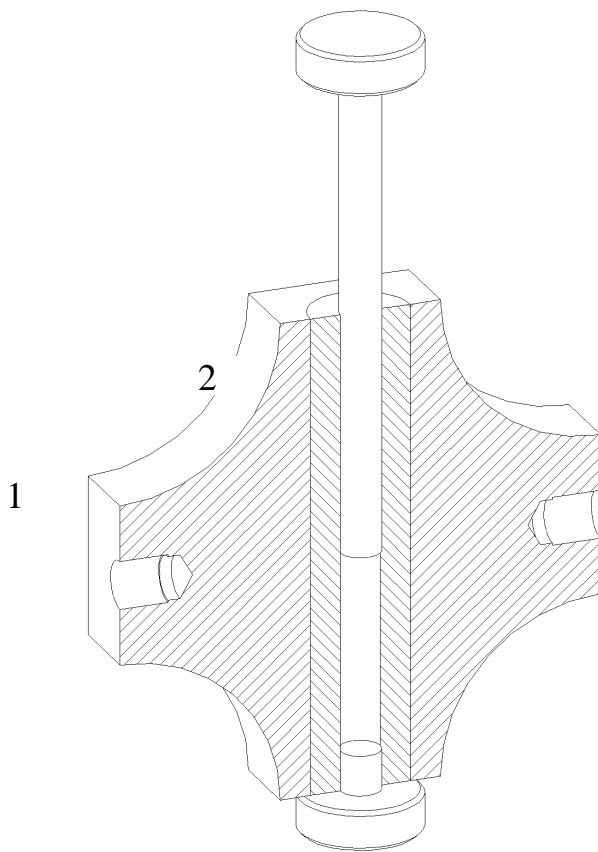


Рис. 2. УЗ-прессформа с преобразованием УЗ-колебаний, подведённых радиально относительно оси прессования в продольные УЗ-колебания.

1 – первый акустический стержень-волновод;

2 – второй акустический стержень-волновод

Зона прессования находится в области, возможно более близкой к пучности колебаний стержня 1, который выполняет роль матрицы пресс-формы, куда засыпается порошок и подводятся пуансоны (рис. 2). К торцам горизонтального стержня 2 подсоединяются один или два ультразвуковых преобразователя. Таким образом, ультразвуковые колебания, подведенные к стержню 2 (радиально относительно оси прессования), трансформируются в колебания стержня 1 продольно оси прессования.

Коллекторный способ прессования порошков

Наиболее радикально проблемы градиентов плотности по объёму прессовок решаются коллекторным способом формования порошков. Суть этого способа заключается в автовывравнивании плотности по объёму прессовки разнонаправленными силами внешнего трения.

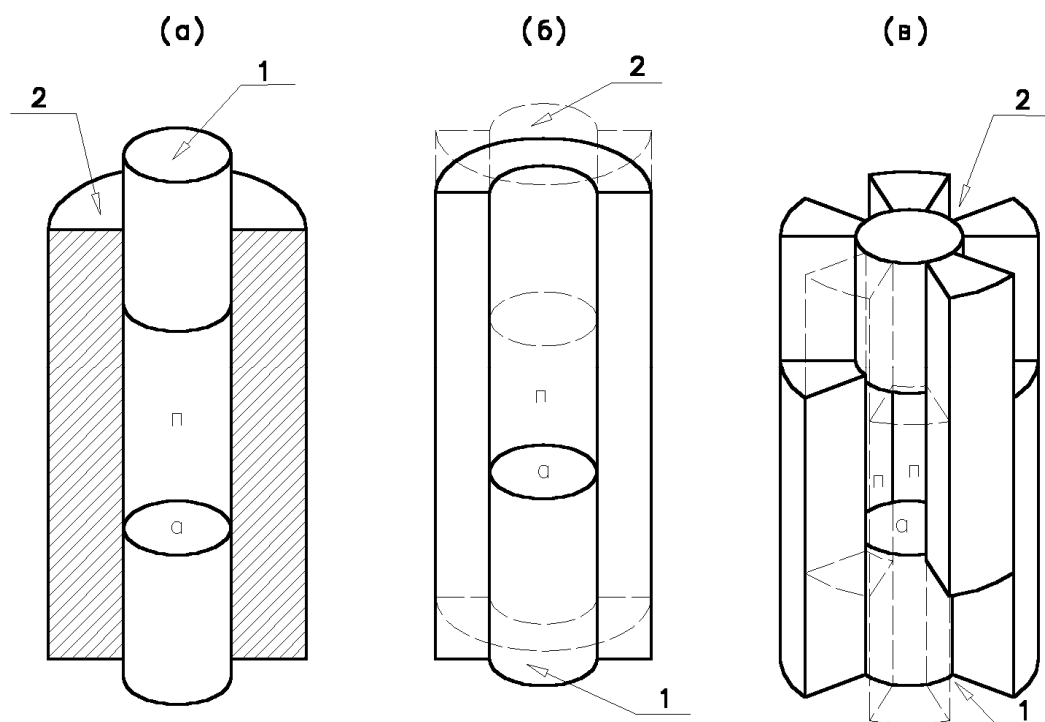


Рис. 3. Способы прессования порошковых материалов в закрытых пресс-формах: (а) – одноосное одностороннее прессование; (б), (в) – коллекторный способ

Предпосылки создания коллекторного способа

Кроме технологических недостатков, классический способ одноосного прессования малоперспективен для производства нанокристаллических материалов современной техники. При прессовании порошков таким способом прессовка испытывает низкоинтенсивную одноосную деформацию сжатия. Одним из методов изготовления нанокристаллических материалов является интенсивная пластическая деформация с преобладанием сдвиговой составляющей. Такие условия деформации реализуются в методах равноканального углового прессования и кручения под высоким приложенным давлением. Обычный способ холодного прессования порошковых материалов не может обеспечить требуемые для получения наноматериалов режимы сдвиговой деформации, а методы равноканального углового прессования и кручения под высоким приложенным давлением не позволяют изготавливать изделия сложной формы.

Покажем, что указанные недостатки способов холодного одноосного прессования в закрытой пресс-форме можно исключить, если применить следующие технические решения:

Сущность коллекторного способа

1) части формообразующих поверхностей (рис. 3 б, поверхности “п” и “а”), составляющие общую пассивную формообразующую поверхность, в процессе прессования передвигаются относительно прессовки в противоположных направлениях;

2) количество формообразующих элементов пресс-формы (рис. 3 б, элементы 1 и 2) будет минимально необходимым для не силового извлечения компакта из пресс-формы, когда он высвобождается одновременно в нескольких направлениях и не испытывает при этом разрушающего действия трения о формообразующие поверхности;

3) формообразующие элементы пресс-формы (рис. 3 б, элементы 1 и 2) не содержат замкнутых труднодоступных формообразующих поверхностей;

4) величина перпендикулярного направлению прессования минимального сечения самостоятельных формообразующих элементов пресс-формы, испытывающих механическое нагружение, может быть выбрана независимо от их гидравлической площади (рис. 3 б, элементы 1 и 2).

Для выполнения перечисленных условий (рис. 3 б, в) достаточно часть разделённой вдоль оси прессования единой пассивной формообразующей поверхности ("п") в процессе уплотнения объединить с частью активной формообразующей поверхности ("а") пресс-формы в одном её сплошном или составном формообразующем элементе (1), а оставшиеся части общей формообразующей поверхности объединить в другом формообразующем элементе пресс-формы (2). Уплотнение порошкового тела осуществляется взаимным встречным перемещением этих элементов.

Список литературы

Рекомендуется пользоваться следующими литературными источниками:

1. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий / О.Л. Хасанов, Э.С. Двилис, З.Г. Бикбаева – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008.- 196 с.
2. Попильский Р.Я., Пивинский Ю.Е. Прессование порошковых керамических масс. – М.: Металлургия, 1983.- 176 с.
3. Кипарисов С.С., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия. – М.: Металлургия, 1972. – 528 с.
4. Бальшин М.Ю. Порошковая металлургия. – М.: Машгиз, 1948, 286 с.
5. Бережной А.С. О зависимости между давлением прессования и пористостью необожженных огнеупорных изделий // Огнеупоры. – 1947. - № 3. – С. 124-130.
6. Ультразвук: Маленькая энциклопедия / Гл. ред. И.П. Голямина. – М.: Советская энциклопедия, 1979. – 400 с.
7. Агранат Б.А., Гудович А.П., Нежевенко Л.Б. Ультразвук в порошковой металлургии. – М.: Металлургия, 1986. – 168 с.
8. Кулемин А.В. Ультразвук и диффузия в металлах. – М.: Металлургия, 1978. – 200 с.
9. Хасанов О.Л. Научные основы сухого компактирования ультрадисперсных порошков в технологии изготовления нанокерамики: Дис. ... докт. Техн. Наук.- Томск.- 2003.- 405 с.
10. Эффекты мощного ультразвукового воздействия на структуру и свойства наноматериалов. /О.Л. Хасанов, Э.С. Двилис, Полисадова В.В. Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008.- 153 с.