

ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО ПО ОБРАЗОВАНИЮ  
Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования  
«ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

---

О.Л. Хасанов, Э.С. Двилис, З.Г. Бикбаева

МЕТОДЫ КОМПАКТИРОВАНИЯ И  
КОНСОЛИДАЦИИ НАНОСТРУКТУРНЫХ  
МАТЕРИАЛОВ И ИЗДЕЛИЙ

Учебник

Издательство  
Томского политехнического университета  
Томск 2008

ББК 30.3-3'3,1Я73  
УДК 620.18(075.8)  
Х 24

Х 24 Хасанов О.Л.  
Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий / О.Л. Хасанов, Э.С. Двилис, З.Г. Бикбаева – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 212 с.

В учебнике изложены основные методы компактирования и консолидации порошковых наноматериалов и получения из них изделий. Из большого разнообразия наноструктурных материалов в основном рассматриваются объёмные наноструктурные материалы и изготовленные на их основе керамики конструкционного и функционального назначений. Подробно представлен метод и результаты практической реализации ультразвукового компактирования порошков, как одного из перспективных для изготовления объёмных порошковых наноматериалов. В учебнике приведён анализ напряжённо-деформированного состояния и реологических свойств уплотняемого порошкового тела на основе однопараметрического уравнения прессования, которое имеет однозначную интерпретацию физического смысла входящих в него коэффициентов и позволяет определить большинство характеристик прессуемости. Учебник предназначен для студентов, инженеров направления «Материаловедение, наноматериалы и нанотехнологии».

УДК 620.18(075.8)

Рекомендовано к печати Редакционно-издательским советом  
Томского политехнического университета

*Рецензенты*

Доктор физико-математических наук, профессор ТУСУРа  
*С.Г. Еханин.*

Доктор технических наук, профессор ТУСУРа  
*Г.В. Смирнов*

© Томский политехнический университет, 2008  
© Оформление. Издательство Томского политехнического университета, 2008

## Содержание

Введение .....	6
Глава 1. Консолидированные наноструктурные материалы.....	10
1.1. Особенности объемных наноструктурных материалов, роль границ зерен.....	11
1.2. Условия формирования наноструктуры материала .....	23
1.3. Влияние интенсивной пластической деформации .....	26
1.4. Агломераты наночастиц.....	29
1.5. Основные методы получения нанопорошков .....	32
1.6. Микро- и макроструктура порошкового компакта .....	37
1.7. Трение в порошковом компакте .....	41
1.8. Градиенты плотности в порошковых компактах.....	43
1.9. Конструкционные наноматериалы.....	45
1.10. Функциональная керамика.....	47
Глава 2. Порошковые технологии компактирования материалов.....	57
2.1. Холодное статическое прессование в закрытых пресс-формах...	63
2.2. Горячее прессование.....	64
2.3. Изостатическое и квазиизостатическое прессование.....	66
2.4. Формование литьём .....	68
2.5. Динамические, высокоэнергетические и импульсные методы прессования .....	69
2.6. Ультразвуковое квазирезонансное прессование .....	72
2.7. Технологии послойного и селективного формирования объёмных наноматериалов.....	83
2.8. Спекание в разряде плазмы (метод SPS) .....	85
Глава 3. Характеристики компактирования порошков.....	89
3.1. Оценка этапов и граничных условий процесса уплотнения порошков.....	89
3.2. Распределение давления вдоль оси прессования.....	92
3.3. Оптимизация уравнения прессования .....	93
3.5. Кривые уплотнения и упругие свойства порошкового тела .....	106
3.6. Зависимость параметров прессовки от её упругих свойств .....	113
3.7. Параметры межчастичных связей.....	119
3.8. Оптимизация внешнего воздействия .....	124
Глава 4. Физические эффекты, связанные с ультразвуковым компактированием .....	132
4.1. Распространение ультразвука в среде нанопорошков переменной плотности.....	132
4.2. Изменение акустических характеристик в компактируемом нанопорошке.....	134

4.3. Механизмы воздействия мощного ультразвука на компактируемый нанопорошок .....	137
4.4. Эффективность способов ориентации колебательного смещения относительно оси прессования .....	143
4.5. Влияние ультразвукового воздействия на качество прессовки .	145
4.6. Влияние УЗВ на параметры уплотнения и межчастичные связи.....	155
4.8. Порораспределение и зернистость спечённой керамики .....	170
4.9. Параметры кристаллической структуры и прочностные свойства конструкционной керамики .....	175
Заключение .....	195
Список литературы.....	197

## Список условных обозначений

НП – нанопорошки;  
НС – наноструктурные материалы;  
НТ – нанотрубки;  
РКУ – равноканальное угловое прессование;  
ИПД – интенсивная пластическая деформация;  
ХИП – холодное изостатическое прессование;  
ГИП – горячее изостатическое прессование;  
УЗВ – ультразвуковое воздействие;  
УЗК – ультразвуковые колебания;  
АСМ – атомно-силовая микроскопия;  
LALLS – метод малоуглового рассеяния лазерного излучения;  
STM – сканирующая туннельная микроскопия;  
SEM – сканирующий электронный микроскоп;  
FFM – латеральная мода атомно-силовой микроскопии;  
ОКР – область когерентного рассеяния;  
SPS – спекание в разряде плазмы;  
ЦТС – титанат-цирконат свинца;  
BST – барий-стронций титанат;  
HRTEM – электронный микроскоп с атомным разрешением;

## Введение

Термин «нанотехнологии» впервые появился в литературе в 1974 году в работе Н. Танигучи (Япония) [1]. В самом общем смысле нанотехнологии включают создание и использование материалов, устройств и технических систем, функционирование которых определяется наноструктурой, то есть её упорядоченными фрагментами размером от 1 до 100 нм. Важнейшей составной частью нанотехнологии являются наноматериалы, то есть материалы, необычные функциональные свойства которых обусловлены упорядоченной структурой их нанофрагментов размером от 1 до 100 нм.

Концепция наноструктуры твёрдого тела была предложена Глейтером Г. [2, 3] им же практически реализован способ получения компактных материалов с зёрнами (кристаллитами) нанометрового размера. Начиная с этого времени компактные и дисперсные материалы, состоящие из нанометровых частиц, стали называть нанокристаллическими [4].

В настоящее время применяются следующая классификация порошков: грубодисперсные (200–1000 мкм), среднелдисперсные (10–200 мкм), тонкодисперсные (0,1–10 мкм) и ультрадисперсные или нанокристаллические (до 100 нм). Порошки с частицами нанометровых размеров выделяют в отдельный класс материалов в силу уникальности их строения и свойств и называют ультрадисперсными или нанопорошками [5].

Исторический приоритет в практическом изготовлении и использовании наноразмерных материалов принадлежит России. Ещё в 50-е годы на предприятиях были получены ультрадисперсные порошки металлов с размерами частиц около 100 нм, которые были применены при изготовлении высокопористых мембран для диффузного метода разделения изотопов урана [6]. К началу 90-х годов XX столетия отечественные исследования позволили разработать около 20 способов получения наноразмерных ультрадисперсных материалов, выявить основные особенности их структуры и свойств, найти возможности их практического использования в интересах различных отраслей экономики.

Обзоры современного состояния в области разработки наноматериалов встречаются во многих монографиях и статьях, среди которых назовём отечественные работы: Алфёров Ж. И. [7], Третьяков Ю. Д. [1], Шевченко В.Я. [8, 9], Гусев А.И. [4], Петрунин В.Ф. [6], Губин С.П. [10], Андриевский Р.А. [11], Валиев Р.З. [12], Суздальев И.П. [13] и другие. Также можно рекомендовать ряд учебников и учебных пособий [4, 11, 14–16]:

- Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы. М.: Физматлит.–2001.–224с.;
- Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. М.: Изд. Центр «Академия».–2005.– 192 с.;
- Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит.2005.–416с.;
- Головин Ю.И. Введение в нанотехнику.–М.: Машиностроение.–2007.–496 с.;
- Алымов М.И. Порошковая металлургия нанокристаллических материалов.–М.: Наука.–2007.–169с.;

иностранные издания [17–19]:

- M.E.Fayed, L.Otten Handbook of powder science. Technology. CarmanHall.–New York.–1997.–898 p.;
- Handbook of Advanced ceramics. Vol.1,2. // Somiya S., Aldinger F., Claussen N. end al.–Academic Press.–2003.– 787 p.,495 p.;
- Buchanan Relva C. Ceramic Materials for Electronics.– New York.–2004.–676 p.

Из большого разнообразия наноматериалов Глейтер Г. [2] предлагает выделить всего три класса наноматериалов:

- наночастицы;
- нанослои, плёнки, приповерхностные структуры;
- объёмные наноструктурные материалы.

На развитие научных исследований и разработок в области наноматериалов и нанотехнологий в настоящее время уделяется довольно большое внимание. Например, разработана Федеральная целевая программа «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы». В рамках этой программы по приоритетному направлению «Индустрия наносистем и наноматериалов» будут осуществляться научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы в области нанотехнологий и наноматериалов [20].

Имеются два пути использования ультрадисперсных материалов: в виде полученного в производстве порошка или в форме компактов – изделий. В виде порошков они находят применение как модификаторы литых сплавов, наполнители композитов, пластмасс, резины, нанесение различных покрытий, производство полировочных коллоидных паст и другие применения [5].

Для получения объёмных изделий из ультрадисперсных порошковых материалов в большинстве случаев требуется провести их компактирование. Наиболее освоены для этого технологии прессования в высоком вакууме, спекание под давлением, горячее изостатическое прессование

и высокотемпературная газовая экструзия. В последние годы идут разработки новых технологий компактирования наноструктурных материалов. К их числу относят различные импульсные методы, включая ударно-волновое, например, путём взрыва, магнитно-импульсное и гидродинамическое прессование, прессование с наложением ультразвукового воздействия, электроимпульсное прессование и другие [5]. Однако при компактировании возникает много проблем. Одна из них – это сохранение однородной нанокристаллической структуры объёмного материала на протяжении всего технологического цикла его получения, то есть обеспечение равномерной плотности на стадии консолидации нанопорошков и предотвращение рекристаллизации и образования крупных пор на стадии высокотемпературной обработки. Это требует подавления при спекании массопереноса из-за термоупругого последействия, зональной обособленности (зон разной плотности), объёмной усадки (мест разной межзёрненной плотности) и при прессовании преодоления большого межзёрненного трения. При компактировании нанокристаллических порошков в конкретные изделия необходимо учитывать их специфические свойства: значительную удельную поверхность и избыточную поверхностную энергию [5].

Проблема компактирования и консолидации наноструктурных материалов рассмотрена в вышеперечисленных обзорах, учебниках и учебных пособиях. В настоящей книге упор сделан на проблемы и достижения в компактировании нанокристаллических материалов и изделий при прессовании с наложением ультразвукового воздействия.

В первой главе на основе новейших литературных источников дана характеристика особенностей наноструктурных материалов. Показано, что из нескольких типов наноматериалов, широко изучаемых в настоящее время, огромную роль играют консолидированные наноструктурные материалы – это конструкционные, функциональные нанокерамики и оптические прозрачные нанокерамики. Рассмотрены условия формирования наноструктуры материала состояния зёрненной составляющей и межкристаллитных границ.

Во второй главе приведены описания наиболее часто применяемых методов компактирования объёмных наноструктурных материалов. Кратко изложена суть методов и проанализированы их достоинства и недостатки в особенности применительно к компактированию нанопорошков с применением ультразвукового воздействия; описаны разработанные в Томском политехническом университете специальные типы оснастки для сухого прессования наноструктурных порошков под воздействием мощного ультразвука.

Третья глава посвящена описанию методики определения параметров напряженно-деформированного состояния, упругих и реологических свойств порошкового тела в процессе его сухого одноосного компактирования с использованием безразмерной формы однопараметрического уравнения прессования. В этой главе проводится анализ рассматриваемых в литературе уравнений прессования нанопорошков и обосновано применение модифицированного однопараметрического уравнения прессования, в безразмерной форме предложенного авторами, облегчающего интерпретацию физического смысла входящих в него коэффициентов.

В четвертой главе показано, что применение нанопорошков в современной порошковой технологии поставило ряд специфических технологических проблем, а с другой стороны – предоставило возможности использованию размерного фактора (субмикронных размеров частиц) в процессах ультразвукового прессования нанопорошков, проанализировано влияние физических эффектов, обусловленных воздействием ультразвука на компакты. Среди этих эффектов – прирост плотности прессовок, достижение равноплотности по объёму изделий, разрушения агломератов изменение фазового состава, дефектной структуры и микроструктуры нанокерамики.

Учебник предназначен для студентов, аспирантов, занимающихся проблемами получения объёмных изделий из наноструктурных материалов.

## Глава 1. Консолидированные наноструктурные материалы

В настоящее время во всём мире ведутся интенсивные исследования и разработки производства наноструктурных материалов. Разветвлённая классификация наноматериалов дана в обзоре [7]:

- полупроводниковые наноструктуры (квантовые проволоки, квантовые точки, фотонные кристаллы и др.);
- магнитные наноструктуры;
- двумерные многослойные структуры из плёнок нанометровой толщины;
- молекулярные наноструктуры;
- фуллереноподобные материалы;
- конструкционные наноматериалы.

Согласно рекомендации 7-ой Международной конференции по нанотехнологиям (Висбаден, 2004), выделяют следующие типы наноматериалов [1]:

- нанопористые структуры;
- наночастицы;
- нанотрубки и нановолокна;
- нанодисперсии (коллоиды);
- наноструктурированные поверхности и плёнки;
- нанокристаллы и нанокластеры.

Последние представляют собой частицы упорядоченного строения размером от 1 до 5 нм, содержащие до 1000 атомов. Собственно наночастицы диаметром от 5 до 100 нм состоят из  $10^3$ – $10^8$  атомов. Нитевидные и пластинчатые частицы могут содержать гораздо больше атомов и иметь один или два линейных размера, превышающих пороговое значение, но их свойства остаются характерными для вещества в нанокристаллическом состоянии. Если наночастица имеет сложную форму и строение, то в качестве характеристического рассматривают не линейный размер частицы в целом, а размер её структурного элемента. Такие частицы, как правило, называют наноструктурами, причём их линейные размеры могут значительно превышать 100 нм.

Как следует из всех этих классификаций, консолидированная наноструктурная керамика составляет один из типов наноматериалов.

Следует ввести понятие консолидации.

Консолидация – процесс или совокупность процессов получения цельных и связанных твёрдых тел и изделий путём объединения входящих в их состав структурных элементов. Последними могут быть волокна, гранулы, порошки, усы и т. д. Понятие консолидации включает в себя не только процессы порошковой металлургии (формование, прес-

сование, спекание), но и другие, то есть консолидация – это процесс, при котором главная объёмная часть структурных элементов остаётся в твёрдом состоянии. К консолидации, например, относится процесс получения композиционных материалов методами, при которых меньшая объёмная часть структурных элементов расплавляется или вводится в жидком виде [21].

### *1.1. Особенности объёмных наноструктурных материалов, роль границ зёрен*

Наноструктурные материалы обладают уникальными свойствами вследствие проявления специфических размерных эффектов, связанных с характерными масштабами протекания фундаментальных физико-химических процессов в структурных элементах, имеющих в каком-либо измерении размеры порядка 1–100 нм – в промежуточном диапазоне между атомно-молекулярными размерами и классическими кристаллами. Поэтому наносостояние рассматривают как особое состояние вещества между микромиром и макромиром [9, 22, 23].

Уникальность структуры нанопорошков обусловлена тем, что при размере частиц менее 10 нм высокая доля атомов на поверхности приводит к большому влиянию на структуру сил поверхностного натяжения (лапласовского давления), и поэтому кристаллическая структура характеризуется несколько меньшими межатомными расстояниями, более высокой плотностью упаковки атомов и более высокой нестабильностью этой упаковки. С уменьшением размера частиц от 30 нм до 10 нм наблюдаются резкие изменения физических свойств: снижение температуры плавления, скорости звука, равновесной концентрации вакансий, увеличение теплоёмкости, коэффициента термического расширения и диффузии [5].

Образование наноструктур ведёт к своеобразным структурным свойствам, например, к изменению постоянной решётки по сравнению с массивным твёрдым телом. В частности, установлено, что размер зёрен является критичным для фазового состояния ряда полиморфных наноструктурных материалов (табл. 1.1) [24].

Среди механических свойств наноструктур надо отметить высокую твёрдость и высокую пластичность. Твёрдость материала представляет собой характеристику сопротивления материала пластической деформации при вдавливании в него более прочного материала. Твёрдость наноструктуры должна возрастать с уменьшением размеров зёрен и кластеров. С другой стороны, при нанометровом размере большое значение имеет диффузионное скольжение нанокристаллитов и скорость

деформации значительно возрастает. Таким образом, прочностные свойства наноматериала определяются соотношением между пределом текучести и скоростью деформации. Ещё одним фактором увеличения скорости деформации следует считать возрастание коэффициента диффузии при уменьшении размера кластера. До известного предела твёрдость наноструктуры может превышать твёрдость крупнозернистых материалов в несколько раз. Такие результаты могут быть следствием зависимости твёрдости также и от структуры границ зёрен [13].

Таблица 1.1

Критический размер зёрен для структурных переходов и изменений физических свойств в наноматериалах [24].

Материал	Критический размер зрена (нм)	Наноструктура / Свойство	Структура / Свойство в массивном состоянии
BaTiO <sub>3</sub>	120	Кубическая	Тетрагональная
BaTiO <sub>3</sub>	120	Падение температуры Кюри	Постоянная температура Кюри
TiO <sub>2</sub>	50	Анализ	Рутил
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	= 13	Моноклинная	Кубическая
ZrO <sub>2</sub>	8–26	Тетрагональная	Моноклинная
W и Ta	> 12	A15	ОЦК

В последнее время ряд исследователей стали разделять такие понятия, как изолированные наночастицы и нанокристаллические твёрдые вещества (материалы). В последнем случае в едином по составу материале нарушена гомогенность, и имеются области наноразмеров, разделённые прослойками иной структуры и часто иного состава [10].

Существуют различные виды нанокристаллических материалов (рис. 1.1). По геометрическим признакам их можно разделить на нольмерные атомные кластеры и частицы, одно- и двумерные мультислои, покрытия и нанофазные материалы.

Понятие «изолированная частица» весьма абстрактно, поскольку практически невозможно получить наночастицу, не взаимодействующую с окружающей средой или с соседними наночастицами [16].

Нанокристаллы и нанокластеры представляют собой частицы упорядоченного строения размером от 1 до 5 нм, содержащие до 1000 атомов. Собственно наночастицы диаметром от 5 до 100 нм состоят из 10<sup>3</sup>–10<sup>8</sup> атомов. Нитевидные и пластинчатые частицы могут содержать гораздо больше атомов и иметь один или два линейных размера, превышающих пороговое значение, но их свойства остаются характерными для веще-

ства в нанокристаллическом состоянии. Если наночастица имеет сложную форму и строение, то в качестве характеристического рассматривают не линейный размер частицы в целом, а размер её структурного элемента. Такие частицы, как правило, называют наноструктурами, причём их линейные размеры могут значительно превышать 100 нм [1].

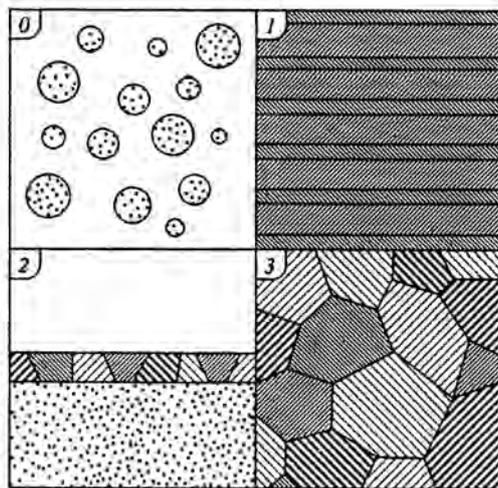


Рис. 1.1. Схематическое представление четырёх типов наноструктурных материалов, различающихся размерностью структурных единиц: 0 – атомные кластеры и частицы; 1 – мультислои; 2 – ультрамелкозернистые покрытия; 3 – объёмные нанокристаллические материалы

По мере того как размер зерен или частиц становится все меньше и меньше, всё большая доля атомов оказывается на границах или свободных поверхностях. Так, при размере структурных единиц 6 нм и толщине поверхностного слоя в один атом, почти половина атомов будет находиться на поверхности. Так как доля поверхностных атомов в НС материалах составляет десятки процентов, ярко проявляются все особенности поверхностных состояний, и разделение свойств на «объёмные» и «поверхностные» приобретает, в какой-то мере, условный характер. Развитая поверхность оказывает влияние, как на решеточную, так и на электронную подсистемы.

Появляются аномалии поведения электронов, квазичастиц (фононов, плазмонов, магнонов) и других элементарных возбуждений, которые влекут за собой изменения физических свойств НС систем, по сравнению с массивными материалами.

Положения атомов вблизи поверхности отличны геометрически и физически от положений, занимаемых атомами в массе кристалла, хотя здесь резкого различия нет.

Поведение НС материалов часто определяется процессами на границе частиц или зерен. Например, нанокерамика может деформироваться

пластически достаточно заметно за счет скольжения по границам. Эта «сверхпластичная» деформации находится в сильном противоречии с хрупким поведением, ассоциирующимся с обычной керамикой. Из-за большого количества границ и, как следствие, этого большого количества коротких диффузионных расстояний, пенометаллы и керамики используют как твердофазный связующий агент для соединения вместе других (иногда разнородных) крупнозернистых материалов. Есть сведения, что некоторые типы НС керамики обладают исключительно низкой теплопроводностью. Это позволяет использовать их в качестве теплозащитных покрытий [25].

Наличие протяжённых межфазных границ в наноструктурах приводит к возникновению многочисленных дислокаций, дефектов и связанных с ними межкластерных напряжений. Роль границ раздела (границ зёрен, границ тройных стыков, границ агломератов, кластеров) в наноматериалах чрезвычайно велика. В связи с этим подробнее рассмотрим вопросы структуры границ и их роли в определении свойств наноматериалов.

Исследование границ зёрен и их влияния на свойства кристаллических материалов является важной задачей, поскольку свойства этих материалов определяются как объёмными характеристиками составляющих его зёрен, так и свойствами границ зёрен [26].

В связи с этим важнейшей задачей является знание структуры границ зёрен.

***Граница зёрен определяется как переходная область между двумя совершенными однофазными кристаллами (или зёрнами) с разной кристаллографической ориентацией, которые находятся в контакте друг с другом.***

Термин «межзёренная граница» соответствует термину «межкристаллитная граница». Поскольку «зёрна» являются «кристаллами» более точным был бы термин «межкристаллическая граница» или «межкристаллитная граница» [27].

Граница между одинаковыми фазами называется гомофазной внутренней границей раздела, а граница между различными фазами – гетерофазной внутренней границей раздела (или межфазной границей).

Таким образом, граница зёрен представляет собой гомофазную внутреннюю границу раздела, состоящую из разупорядоченных (по сравнению с соседними зёрнами) двумерных дефектов, толщина которых не превышает нескольких межатомных расстояний (5–10 Å). Из-за большой структурной проницаемости границ энергия активации процесса диффузии по границам зёрен, как правило, существенно меньше объём-

ной, а перенос атомов происходит на несколько порядков быстрее, чем в объёме совершенного кристалла.

Исследования показали, что структура границ раздела в наноматериалах близка к таковой в обычных поликристаллах и степень порядка во взаимном расположении атомов высока [4].

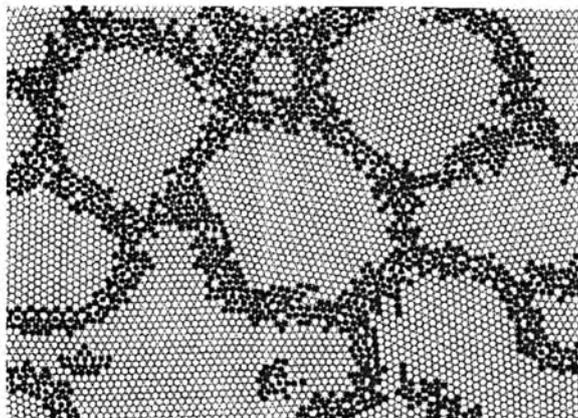


Рис. 1.2. Смоделированная с использованием потенциала Морзе модель атомной структуры нанокристаллического материала (чёрным обозначены атомы в зернограничных областях) [4]

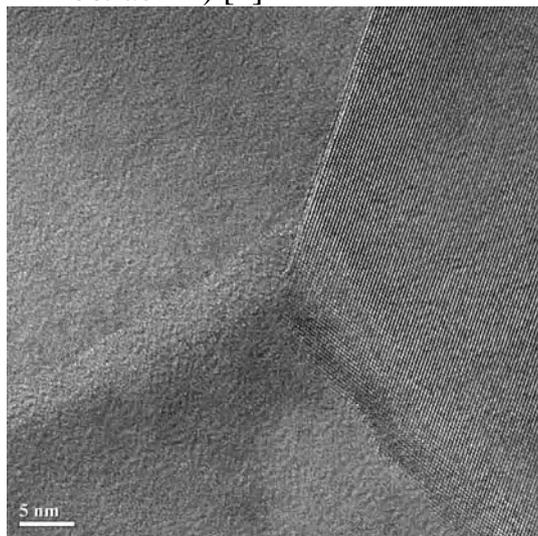


Рис. 1.3. Микрофотография границы зёрен и тройного стыка: диоксидциркониевой керамики, изготовленной в Нано-Центре ТПУ (просвечивающий электронный микроскоп JEM-2100 F, JEOL)

Структура границ зёрен в НС материале при заданной температуре сложным образом зависит от целого ряда переменных:

- кристаллографических параметров, описывающих взаимную ориентацию двух кристаллов и границы раздела между ними;
- химического состава границы, или иными словами, природы и распределения адсорбированных атомов;

- потенциала взаимодействия между атомами;
- природы атомной релаксации, в результате которой достигается расположение атомов с минимальной свободной энергией упругих и концентрационных возмущений в направлении перпендикулярном границе [28].

Все современные модели структуры границ базируются на том, что граница зёрен или межфазная граница представляет собой не аморфную прослойку вещества между двумя кристаллами, а «кристаллическое» образование. Это означает, что граница обладает упорядоченной, периодической структурой, которая полностью определяется кристаллографическими параметрами образующих её кристаллов, но её периодичность и плотность упаковки атомов на границе отличаются от соответствующих характеристик кристаллов, лежащих по обе стороны границы [29].

Свойства сетки границ определяется несколькими функциями распределений-кристаллитов по размерам (определяет протяжённость границ) и спектром распределений границ по разориентировкам.

Таким образом, границы характеризуются следующими кристаллогеометрическими характеристиками: величиной угла и направлением вектора разориентировки границ, индексами нормали к плоскости залегания границы, типом границы. Решётка и ориентация зёрен определяют свойства границ. Разориентировка границ является векторной величиной. Топологически необходимые условия стыковки зёрен в поликристалле накладывают дополнительные ограничения на распределения ориентировок. Угол разориентировок определяется длиной вектора  $G$  (вектор Гиббса, который зависит от типа структуры: кубической, гексагональной, тетрагональной и др.) [26].

Решётки смежных зёрен развёрнуты на некоторый угол. Если этот угол мал (обычно менее 15 градусов), то границу называют малоугловой, если угол больше – большеугловой (рис. 1.4). Кроме малоугловых и большеугловых различают границы специальные [28].

В настоящее время принята дислокационная модель для малоугловых границ [28]. Малоугловая граница представляет собой однородный слой, площадь поперечного сечения которого равна общей площади поперечного сечения всех дислокаций, составляющих границу [28]. В этом случае эквивалентная толщина малоугловой границы  $\delta_d$  равна:

$$\delta_d = n_d \pi r_d^2 = \rho_d^{1/2} \pi r_d^2 \quad (1.1)$$

где  $n_d$  – количество дислокаций на единицу длины;  $r_d$  – радиус дислокаций;  $\rho_d$  – плотность дислокаций.

Эта модель применяется для теоретических расчётов и недостаточно точна [28].

Ширина границы зерна зависит от угла разориентировки и для малоугловых границ она больше, чем для большеугловых.

Модель малоугловых границ зёрен нано и мелкокристаллических включений в композитах как ансамбли прямоугольных дислокационных петель рассматривается в работе [30].

Большеугловые границы характеризуются углами разориентировки больше 15 градусов. Решающим фактором, определяющим свойства большеугловой границы, является ориентация её к плоскости с низкими индексами, общей для обоих кристаллов [27].

Специальные границы могут иметь фасеточное строение, то есть состоять из плоских участков (фасеток), образующих резкие изломы границы [29].

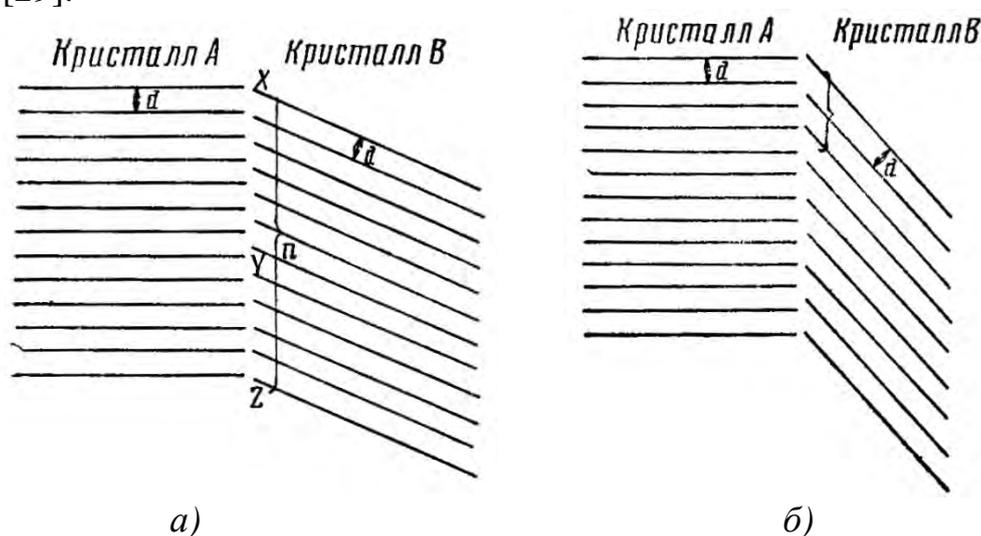


Рис. 1.4. Схемы границ: а) с малым углом; б) с большим углом [31]

Ранние исследования нанокристаллов рассматривали границы зёрен в виде полностью разупорядоченных прослоек в отличие от обычных материалов, где границы зёрен, как правило, более упорядочены. Однако прямые наблюдения с помощью электронной микроскопии высокого разрешения показали, что структура границ зёрен в нанокристаллах в принципе подобна структурам обычных большеугловых границ зёрен. Существуют наблюдения того, что при низкотемпературном отжиге могут происходить превращения метастабильных конфигураций границ зёрен в более равновесные состояния [32].

Границы раздела компактированных нанокристаллических материалов могут содержать три типа дефектов:

- отдельные вакансии;

- вакансионные агломераты, или нанопоры, образующиеся в тройных стыках кристаллов;
- большие поры на месте отсутствующих кристаллитов;
- междоузельные атомы.

Наличие междоузельных атомов на границе зёрен определяется коэффициентом обогащения [29].

Эти дефекты являются структурными элементами границ раздела с уменьшенной плотностью.

К линейным дефектам границ раздела относятся зернограницные дислокации (собственные и внесённые) и дефекты ротационного типа – дисклинации.

Межзёренные границы могут иметь различные топографические особенности – ступеньки, уступы, фасетки. Совершенными называют границы, разделяющие недеформированные кристаллы и не имеющие дальнедействующих упругих полей. В реальных материалах такому требованию отвечают межкристаллитные границы в хорошо отождённых поликристаллах [26].

Из литературы известны наблюдения не однофазного состояния наночастиц, например, [33]. В большинстве случаев при объяснении сосуществования фаз используется понятие макроскопической границы раздела. Возможность сосуществования фаз в зерне, например, *c-t* и *t-m* фаз в диоксид-циркониевой керамике  $ZO_2$ , представляется в виде доменов, разделённых или явной междоменной границей, или так называемой «полукогерентной» границей, насыщенной дислокациями несоответствия.

Академиком В.Я. Шевченко предложена структурная модель «наночастицы – кентавра» для обоснования наноструктурного состояния малых частиц как нового промежуточного состояния конденсированного вещества, которому свойственен плавный («когерентный») переход одной пространственной структуры в другую. Экспериментально подтверждено сосуществование в одной наночастице нескольких полиморфных модификаций, разделённых протяжённой когерентной границей. Такое сосуществование структур названо «кентавром» и показано, что это особое наноразмерное состояние вещества, реализующееся в диапазоне размеров 1–100 нм [34, 35].

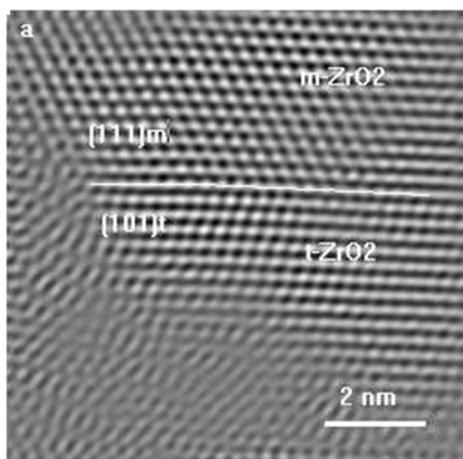


Рис. 1.5. HRTEM-анализ наночастицы из нанопорошка  $ZrO_2$ , подвергнутой УЗВ  $W=3$  кВт: область частицы, содержащая две различные пространственные структуры (t- и m-фаз  $ZrO_2$ ) с плавной границей раздела (просвечивающий электронный микроскоп JEM-3010EX, JEOL) [34, 35]

Напряжения в границах зёрен приводят к аномальному поведению пограничной области. Аномальное поведение пограничной области, которая окружает межкристаллитные границы, обнаруживается в нанокристаллах и субмикрочристаллах металлов, полученных интенсивной пластической деформацией [36]. Аномальная пограничная область окружает межкристаллитные границы и имеет гораздо большую толщину. Если последние имеют обычную толщину порядка межатомного расстояния, то аномальная пограничная область простирается на несколько десятков ангстрем, и в этом смысле говорят о зернограничной фазе. Образование зернограничной фазы обусловлено переходом границ зёрен в возбуждённое состояние, которое сопровождается появлением дальнедействующих упругих полей. В этих условиях системе термодинамически выгодно перейти в гетерофазное состояние, в котором поля границ экранируются зернограничной прослойкой [36].

В наноматериалах огромную роль играют зернограничные поверхности, поэтому в ряде работ, например [11, 37] предлагается рассматривать материал как наноструктурный, если объёмная доля поверхностей раздела в общем объёме материала составляет примерно 50% и более. При этом можно выделить объёмную долю следующих составляющих: границ раздела, границ зёрен и тройных стыков. Объёмную долю границ раздела можно оценить по формуле:

$$\Delta V_{zp} = 1 - [(D - s) / D]^3, \quad (1.2)$$

где  $s$  – толщина границ раздела (порядка 1 нм), а  $D$  – характерный размер зерна или кристаллита. Объёмную долю границ зёрен – по формуле:

$$\Delta V_{z3} = [3s(D - s)^2] / D^3, \quad (1.3)$$

а объёмную долю тройных стыков как разность:

$$\Delta V_{\text{ТС}} = \Delta V_{\text{ГР}} - \Delta V_{\text{ГЗ}} \quad (1.4.)$$

На рисунке 1.6 представлены рассчитанные по этим формулам зависимости указанных объёмных долей [37]:

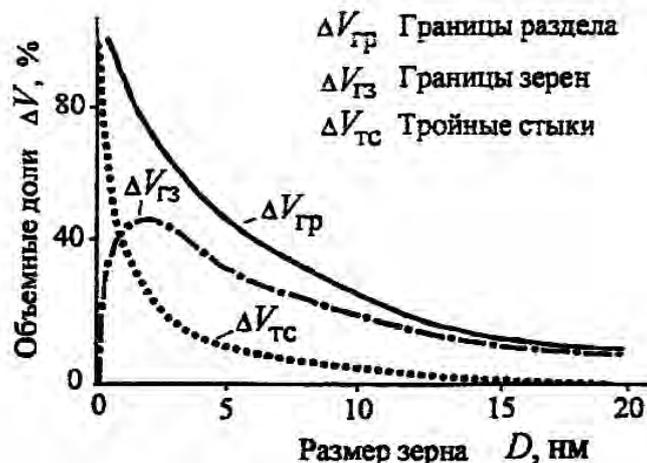


Рис. 1.6. Зависимость объёмных долей границ раздела, границ зёрен и тройных стыков [37]

С уменьшением размера зёрен от 1 мкм до 2 нм объёмная доля границ раздела (межзёренной компоненты) увеличивается с 0,3 до 87,5%. Объёмные доли межзёренной и внутризёренной компонент достигают одинакового значения (по 50%) при размере зерна порядка 5 нм. После уменьшения размера зерна ниже 10 нм начинает сильно возрастать доля тройных стыков. Тройным стыком (triple junction) называется линия касания трёх зёрен (рис. 1.7). Тройные стыки наиболее часто встречаются среди всех линий касания, которые существуют в поликристаллах [4]. Тройные стыки границ зёрен, где стыкуются границы зёрен с разными углами разориентировки, служат препятствием для движения зернограницных дислокаций [38].

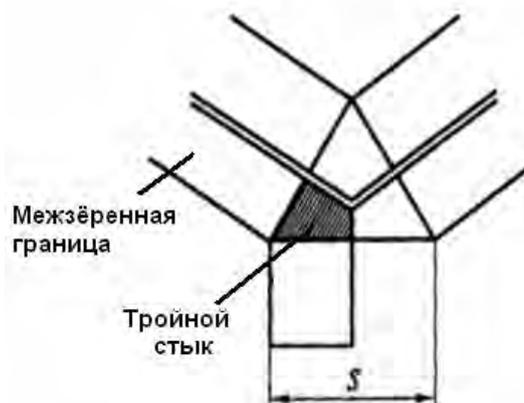


Рис. 1.7. Схема тройного стыка ( $s$  – ширина границы) [11]

Следует отметить ещё два типа границ в кристаллах. Одни из них, называемые двойниковыми (рис. 1.8), образуются двумя смыкающимися кристаллами, расположенными друг относительно друга в определённом геометрическом соотношении. В одних случаях – один кристалл в двойнике является зеркальным отражением другого в плоскости двойникования, в других – двойник образуется при вращении кристалла вокруг прямой, называемой двойниковой осью. Иногда операции преобразования складываются из отражений и поворотов: две части двойника соединяются по двойниковой плоскости и двойниковой оси; в этих местах атомы должны быть общими для обеих половинок. Двойники образуются либо в процессе роста, либо при механической деформации кристалла. Иногда вдоль границы разориентации скапливаются дислокации, так что существование двойников можно поставить в связь с присутствием дислокаций [39].

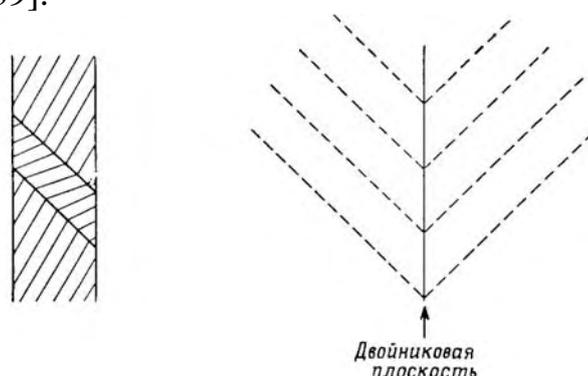


Рис. 1.8. Двойникование кристаллов [40]

Большая доля границ зёрен в наноструктурных материалах существенно влияет на их транспортные характеристики. Например, повышается ионная проводимость твёрдых электролитов в нанокристаллическом состоянии. Критическая плотность тока в высокотемпературных сверхпроводниках, изготовленных из ультрадисперсных материалов, контролируется границами зёрен [41]. Присутствие границ зёрен в высокотемпературных сверхпроводящих керамиках сильно снижает критическую плотность тока в них. Наиболее примечательным является экспериментальный факт, что малоугловые и большеугловые границы зёрен проявляют себя совершенно по-разному. Так критическая плотность тока через малоугловые границы сильно снижается с ростом угла разориентировки границ (от  $0^\circ$  до  $15^\circ$ ). Для большеугловых границ зёрен характерны низкие значения критической плотности тока, которая малочувствительна к изменению разориентировки границ [38].

Превосходные механические характеристики наноструктурных материалов обусловлены малыми размерами их зёрен и большой объёмной

долей, занимаемой границами зёрен. Последнее вносит существенный (иногда определяющий) вклад в пластическую деформацию. Высокая прочность и твёрдость нанокристаллических покрытий также обусловлена особенностями влияния ансамблей границ зёрен на процессы разрушения в нанокристаллических материалах под механической нагрузкой. Например, трещины в механически нагружаемых нанокристаллических материалах обычно формируются на границах зёрен, нанокристаллические размеры которых приводят к очень высоким значениям критического напряжения для их образования. Эта особенность образования нанотрещин является ключевым фактором, ответственным за высокую прочность хрупких нанокристаллических материалов. Однако наряду с формированием нанотрещин на прочность хрупких нанокристаллических материалов оказывают существенное влияние процессы слияния нанотрещин, приводящие к разрушению [42].

Анализ разориентировки границ зёрен проводят методом дифракции отражённых электронов (EBSD) с помощью просвечивающей электронной микроскопии и расчётом с использованием кичуки-линий на электронно-микроскопических картинах микродифракции [43].

Сложность предсказания свойств границ зёрен связана с большим разнообразием их структур. Границы зёрен основательно изучены в металлах, в том числе в металлах с нано и субмикроскопическими размерами зёрен [26–29, 36]. В [28, 29] указывается, что общие физические принципы, описывающие структуру и адсорбцию в границах металлических материалов, относятся и к неметаллам. Изменения и дополнения связаны главным образом с наличием в неметаллах заряженных дефектов. В неметаллах возникает ещё один дополнительный фактор, влияющий на зернограничную диффузию (в особенности в керамиках и ионных соединениях) – это пространственный заряд, окружающий границы зёрен в таких материалах и распространяющийся в объём кристалла. Кроме того, в оксидах и керамиках очень трудно контролировать чистоту и стехиометрию этих материалов. Перечисленные факторы затрудняют изучение структуры межзёренных границ и зернограничную диффузию в керамиках.

Границы раздела зёрен изучаются разнообразными методами, среди которых методы просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, полевой ионной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, рентгенодифракционные методы.

Современным методом изучения дефектов твёрдых тел, включая нанокристаллические материалы, является перспективный метод аннигиляции позитронов [4].

## 1.2. Условия формирования наноструктуры материала

Формирование наноструктуры в материале, изготавливаемом методами порошковой технологии «снизу-вверх» (bottom-up), возможно только в случае применения наноструктурных (ультрадисперсных) порошков как центров зародышеобразования нанозёрен.

Компактные наноматериалы начали получать только с середины 80-х годов, а первые широко известные работы по компактированию нанопорошков относятся к 1981–1986 гг. Использовались подходы порошковой технологии – вакуумное прессование до высоких давлений (порядка 10 ГПа) наночастиц, сконденсированных в той же установке. Без дополнительного отжига удавалось получить прессовки из наночастиц металлов плотностью до 97% и керамического оксида титана плотностью до 85% [14, 44–48].

В большинстве случаев практический интерес представляет нанокерамика с плотностью 98–100% от теоретической, которую возможно получить только путём спекания. Однако, в этом случае возникает проблема *подавления роста зёрен* (рекристаллизации) [46, 48]. В [4] утверждается, что ингибирование рекристаллизации возможно при высокой плотности прессовок (не менее 0,7 от рентгеновской), когда процессы спекания протекают достаточно быстро, и при относительно низкой температуре  $T \leq 0,5T_m$  ( $T_m$  – температура плавления).

Аналитическое условие спекания нанокристаллической керамики приведено в [49]:

$$\frac{1}{\rho_c(1-\rho_c)} \left( \frac{d\rho_c}{dt} \right) \propto \frac{1}{d^n r_n} \exp\left( -\frac{Q}{RT_{cn}} \right), \quad (1.5)$$

где  $\rho_c$  – относительная плотность керамики,  $d$  – размер частицы спекаемого порошка,  $n$  – константа, которая зависит от механизма спекания,  $r_n$  – радиус поры,  $Q$  – энергия активации спекания,  $R$  – газовая постоянная,  $T_{cn}$  – абсолютная температура спекания. Из (1.5) следует, что самая высокая скорость уплотнения происходит при наименьших размерах пор.

Эта взаимосвязь имеет два практических значения. Во-первых, размер пор и размер зёрен должен контролироваться в течение спекания, поскольку быстрое спекание происходит, когда размеры пор малы. Во-вторых, скорость уплотнения определяется текущим (мгновенным) размером пор, но не их начальным размером. Чтобы поддерживать высокую скорость спекания на поздних стадиях, поры должны оставаться малыми даже на этих поздних стадиях. Малый размер пор в течение

всего процесса спекания является также критичным для формирования окончательного размера зерна [50].

Таким образом, в [49, 50] показано, что необходимым условием формирования наноструктуры при спекании компактов НП является обеспечение высокой скорости уплотнения, которую возможно достичь только при малых размерах пор на всех стадиях спекания. Это означает, что в прессовке НП должно быть равномерное распределение пор малых размеров.

Обычно такое распределение пор связано с высокой плотностью прессовки из не агломерированных или слабо агломерированных порошков. Малые размеры пор и их узкое распределение по размерам приводят к достижению высокой плотности вместе с замедленным ростом зёрен, что демонстрировалось для многочисленных не агломерированных порошков типа  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  и  $\text{TiN}$ .

Резкий рост зёрен в различных керамических материалах, таких как  $\text{ZrO}_2$ -3%  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (Y-TZP),  $\text{ZrO}_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ , наблюдался даже при спекании с контролируемой скоростью, но при превышении некоторой температуры, зависящей от фазового состава порошков или давления предварительного компактирования [51, 52] (рис. 1.9–1.12).

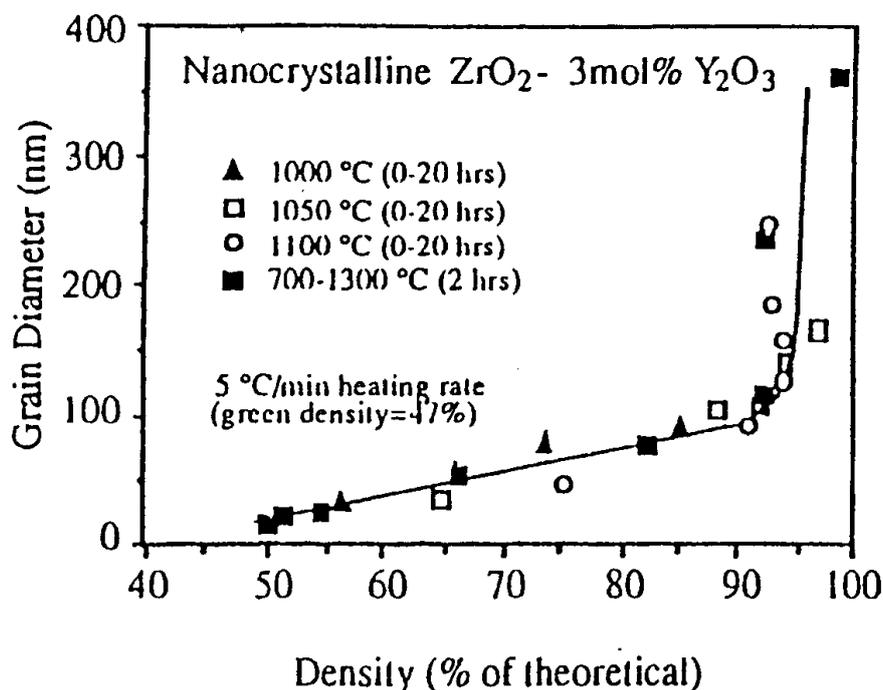
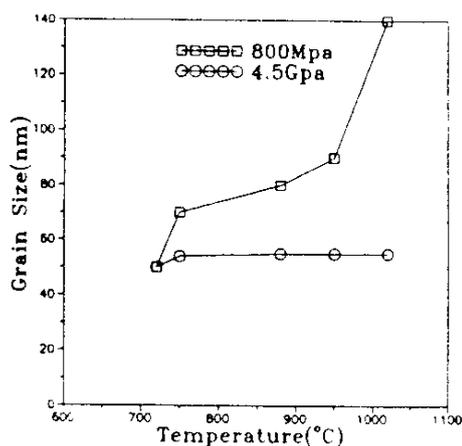
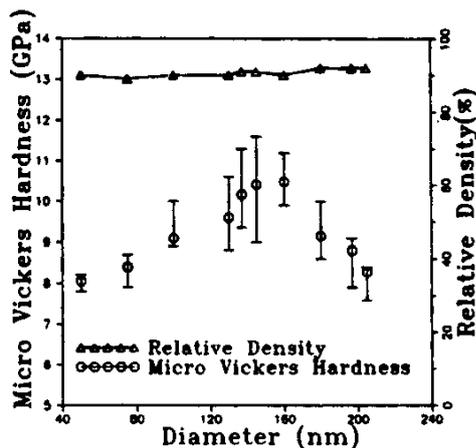


Рис. 1.9. Зависимость размера зерна от плотности в нанокерамике Y-TZP. Рост зёрен усиливается, когда пористость становится закрытой (плотность 95%), независимо от температуры и длительности спекания [50]

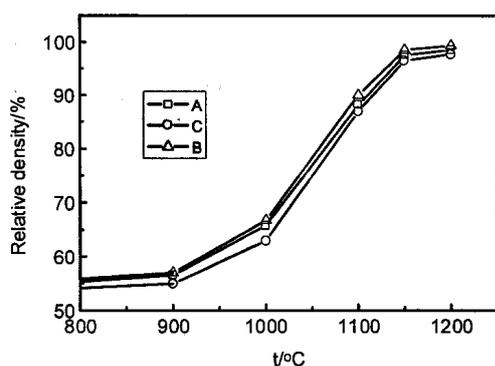


a

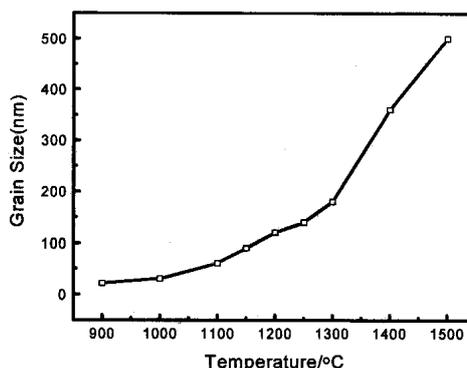


б

Рис. 1.10. Изменения размера зёрен  $d_3$  SnO<sub>2</sub> при различных температурах спекания  $T_{сп}$  (a); зависимости относительной плотности  $\rho_c$  и микротвёрдости  $H_V$  от  $d_3$  (б) [53]



a)



б)

Рис. 1.11. Изменения размера зёрен  $d_3$  Y-TZP при различных температурах спекания  $T_{сп}$  (a); зависимость относительной плотности  $\rho_c$  от  $d_3$  (б) [51]. Исходный порошок синтезирован методом нагревания водно-спиртовых растворов солей. Высокая плотность достигалась лишь при  $T_{сп} > 1150$  °C, когда зёрна вырастали до размеров ~100 нм

Следовательно, для образования нанокристаллитов в керамике необходимо перед спеканием сохранить наноструктурное состояние в спрессованном порошке, предотвращая пластическую деформацию частиц НП в процессе прессования, и предотвращать рост зёрен при спекании [54].

Для подавления роста зёрен спекаемых НП пригодны только высокоэнергетические методы консолидации, связанные с использованием статических и динамических высоких давлений, электроимпульсных нагрузок и т.д.

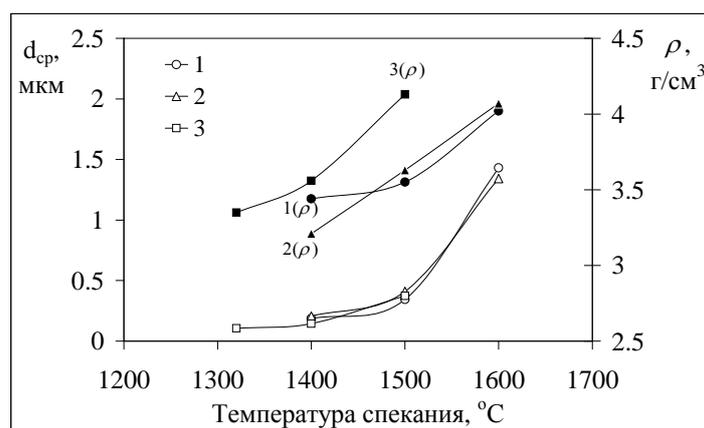


Рис. 1.12. Зависимости размера зёрен и плотности керамики  $ZrO_2-Al_2O_3-Y_2O_3$  из НП, синтезированного методом лазерного испарения мишеней: 1 – давление сухого прессования  $P=150$  МПа, длительность спекания  $\tau_{сп}=4$  часа; 2 –  $P=200$  МПа,  $\tau_{сп}=4$  часа; 3 –  $P=250$  МПа,  $\tau_{сп}=2$  часа [52]

Кроме размера зёрен, критерием качественного изготовления изделий технической керамики часто является высокая плотность [54]. 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 [55–58], 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.

### 1.3. Влияние интенсивной пластической деформации

Одним из методов получения наноструктурных материалов является метод интенсивной пластической деформации [12, 59]. Авторы опреде-

ляют несколько требований к методам интенсивной пластической деформации для получения наноструктур в объёмных образцах. Это – важность получения наноструктур, имеющих преимущественно большеугловые границы зёрен, поскольку именно в этом случае происходит качественное изменение свойств материалов; формирование наноструктур, однородных по всему объёму образца; в образцах не должно быть механических повреждений несмотря на их интенсивное деформирование. Кроме того, методы, использующие интенсивную пластическую деформацию исходной заготовки, позволяют практически полностью исключить пористость в процессе приготовления нанокристаллических материалов с размером зерен в несколько десятков-сотен нанометров.

В настоящее время для формирования однородной нанокристаллической структуры используют специальные методы деформирования: кручение под квазигидростатическим давлением или одноосным сжатием, всесторонняя ковка, равноканальное угловое прессование [12].

К числу основных методов, с помощью которых были достигнуты большие деформации без разрушения образцов, относятся кручение под высоким давлением и равноканальное угловое прессование (рис. 1.13.).

При деформации кручением под высоким давлением полученные образцы имеют форму дисков. При этом образец помещается между бойками и сжимается под приложенным давлением  $P$  в несколько ГПа. Нижний боёк вращается и силы поверхностного трения заставляют образец деформироваться сдвигом. Геометрическая форма образцов такова, что основной объём материала деформируется в условиях квазигидростатического сжатия под действием приложенного давления и давления со стороны внешних слоёв образца. В результате деформируемый образец, несмотря на большие степени деформации не разрушается. Для расчёта степени деформации применяются различные соотношения, приведенные в [12].

Метод интенсивной пластической деформации кручением используется не только для измельчения структуры, но и как метод консолидации образцов [12].

Самой популярной технологией обработки объёмных материалов методом интенсивной пластической деформации в лабораторных условиях является равноканальное угловое прессование (РКУ). При реализации РКУ-прессования заготовка неоднократно продавливается в специальной оснастке через два канала с одинаковыми поперечными сечениями, пересекающимися углом до 90 градусов. При необходимости в случае труднодеформируемых материалов деформация осуществляется при повышенных температурах. Принципы и варианты РКУ-прессования, подробно представлены в работе [12].

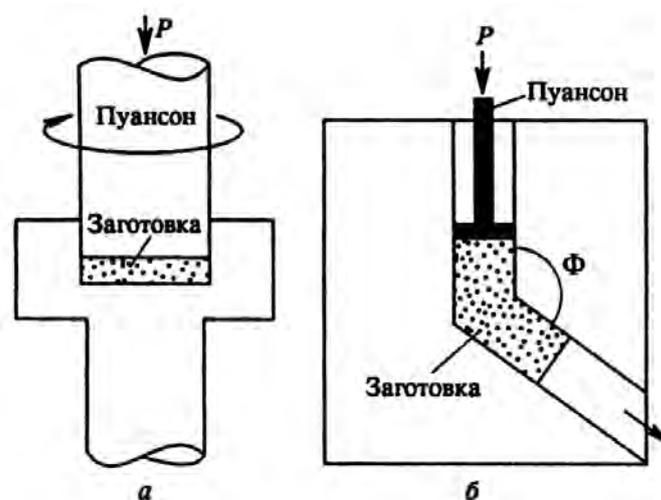


Рис. 1.13. Принципы методов интенсивной пластической деформации: *а* – кручение под высоким давлением; *б* – равноканальное угловое прессование [12]

Методы интенсивной пластической деформации могут обеспечивать формирование наноструктур в различных материалах: в чистых металлах, в полупроводниковых материалах – германии и кремнии, имеющих кристаллическую решётку типа алмаза, в металлокерамических композитах. В чистых металлах средние размеры зёрен могут быть получены величиной 100 нм и меньше, в германии и кремнии – меньше 50 нм, в металлокерамических композитах – 60 нм [12, 43]. Экспериментальными исследованиями определено, что характер формирующейся наноструктуры определяется как самими материалами (исходной микроструктурой, фазовым составом, типом кристаллической решётки), так и условиями интенсивной деформации (метод деформации, скорость, температура) [12].

Формирование наноструктур при интенсивной пластической деформации изучается подробно с применением различных экспериментальных методов, в том числе методов электронографии по изучению дифракционного контраста в зёрнах; по последнему определяется уровень внутренних напряжений, который в ИПД-образцах высок, и упругие искажения кристаллической решётки [12]. В работе [43] изучаются механизмы измельчения зёрен в алюминиевых сплавах, подвергнутых пластической деформации, выделяются две основные концепции структурных изменений, происходящих в процессе деформации. По одной концепции полагают, что при низких температурах измельчение зёрен до субмикронного уровня в алюминиевых сплавах при равноканальном уг-

ловом прессовании происходит путём вытягивания и сжатия границ зёрен при деформации и последующего деления полосовой зёрновой структуры поперечными большеугловыми границами, формирующимися прерывисто. Предполагается, что этот процесс обеспечивает основную долю большеугловых границ. Формирование дополнительных деформационно- индуцированных границ играет менее значимую роль в измельчении границ.

Другой механизм измельчения зёрен, называемый «непрерывная динамическая рекристаллизация», предполагает, что новые зёрна нанометрического размера образуются в результате непрерывной реакции, такой как непрерывная динамическая рекристаллизация.

Отличием ИПД от других методов деформационной обработки материалов является формирование структур высокоугловыми разориентировками, что в сочетании с ультрамелким размером зёрен определяет необычные свойства таких материалов [12, 60]. Модельные представления об эволюции микроструктуры при интенсивной пластической деформации, основанные на прямых электронно- микроскопических исследованиях армко-Fe, предполагают трансформацию ячеистых структур, когда стенки ячеек становятся более узкими и упорядоченными, и плотность дислокаций в них становится выше критической. Определённые дислокации при дальнейшей деформации приводят к увеличению разориентировок и превращению ячеек в зёрна. При этом границы зёрен являются сильно неравновесными. Вокруг границ зёрен существуют области значительных искажений кристаллической решётки, что проявляется в росте упругих микроискажений. Скользящие зернограницные дислокации при своём движении приводят к зернограницному проскальзыванию и относительному смещению зёрен. Представленная схема хорошо согласуется со многими экспериментальными фактами, обнаруженными методами электронной микроскопии в чистых металлах, подвергнутых интенсивной пластической деформации. Однако, закономерности изменений и механизмы формирования наноструктур в различных материалах при интенсивных деформациях ещё недостаточно изучены и выявление их остаётся актуальной проблемой [12].

#### ***1.4 Агломераты наночастиц***

Одной из главных причин изменения физических и химических свойств малых частиц по мере уменьшения их размеров является возрастание в них относительной доли «поверхностных» атомов, находящихся в иных условиях (координационное число, симметрия локального окружения и т.п.), чем атомы объёмной фазы. С энергетической точ-

ки зрения уменьшение размеров частицы приводит к возрастанию доли поверхностной энергии в её химическом потенциале [61, 62]. Движущей силой агломерации наночастиц является стремление минимизировать поверхностную энергию. В идеале при отсутствии помех частицы объединяются с образованием крупных порошков, представляющих, по существу, разновидность компактного состояния [10], с образованием агломератов.

Характер и поведение гранул (агломератов), которые образуют порошок, имеют основное влияние на микроструктуру компакта. Как начальный пример, рассмотрим различия в реакциях на воздействие между металлической частицей, керамической гранулой при температуре выше температуры затвердевания её связующего ( $T_g$ ), и керамической гранулой при температуре ниже  $T_g$  её связующего (рис. 1.14).

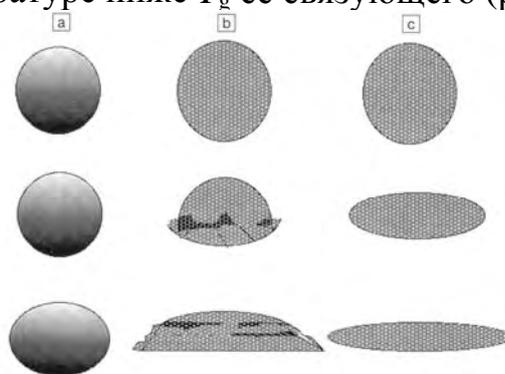


Рис. 1.14 Сравнение поведения деформации для: *a* – агломерата металлических частиц, *b* – керамического агломерата при температуре меньше затвердевания связующего  $T_g$ , *c* – керамического агломерата при температуре больше  $T_g$  связующего. Сила эквивалентного сжатия увеличивается на иллюстрации сверху вниз [54]

На основании модели «частица-по-частице», металлическая частица сопротивляется деформации, пока не достигнут предел текучести металла (рис. 1.14*a*). Керамические частицы, напротив, будут деформироваться под воздействием относительно малой величины силы. По существу, уже под небольшим одноосным напряжением керамические агломераты хорошо компактируются (за счёт их разрушения), в то время как металлические частицы и их агломераты только начинают деформироваться.

Но кроме нагрузки, деформация керамических агломератов также зависит от наличия связующего материала и температуры. При температурах ниже  $T_g$  связующего материала разрушение агломератов отражает комбинацию упругих и пластических свойств частиц порошка (рис. 1.14*b*). Пластическая деформация агломератов будет преобладать

при температурах выше температуры  $T_g$  связующего (рис. 1.14с). Очевидно, различия в поведении деформации частиц (на микроскопическом уровне) для этих трех различных случаев будут приводить к различиям макроскопических свойств соответствующих компактов.

В процессе прессования твердых (прочных и жёстких) частиц керамического порошка должно быть оптимизировано их течение при заполнении пресс-формы и перераспределение на начальной стадии компактирования. Для изготовления гомогенного, высокоплотного компакта требуются деформируемые (слабые и мягкие) агломераты. Оптимизация для обоих случаев в данном порошке потребовала бы наличия агломератов, которые имеют различные характеристики деформации на различных стадиях обработки. Так как свойства керамических частиц в грануле фиксированы, поведение гранулы и управление этим поведением должны, по мнению Ланнутти, в значительной степени определяться пластифицирующими органическими добавками в систему.

С нашей точки зрения, применение органических пластификаторов не обеспечивает полное разрушение агломератов и тем самым в прессовке не создаётся континуум из наночастиц как зародышей формирования нанозёрен керамики, что является одним из основных условий в технологии изготовления нанокерамики. Кроме того, пластификаторы являются потенциальными примесями и причиной дополнительной пористости в спекаемой керамике.

Форма, плотность и прочность керамических агломератов будут зависеть от того, как они образованы (например, распылительной сушкой или прямой грануляцией). Атмосфера при обработке также влияет на свойства связующего и поведение агломерата. Например, в условиях повышенной влажности  $T_g$  органического связующего может уменьшаться и получаются более слабые и мягкие агломераты. Хотя хорошо известно, что режим компактирования изменяется в зависимости от влажности порошка, исследования продолжаются без существенных попыток контролировать влажность.

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, проч-

ность 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.

### ***1.5. Основные методы получения нанопорошков***

Методы получения порошков для изготовления наноматериалов весьма разнообразны; их условно можно разделить на химические и физические, основные из которых с указанием наиболее характерных ультрадисперсных порошков приведены в таблице 1.2 [11].

Разделение на химические и физические методы весьма условно. Так, химические реакции играют большую роль, например, при испарении в среде реакционных газов. В тоже время многие химические методы основаны на физических явлениях (низкотемпературная плазма, лазерное излучение и др.). Химические методы, как правило, более универсальны и более производительны, но управление размерами, составом и формой частиц легче осуществляется при использовании физических методов, особенно конденсационных. Рассмотрим некоторые из методов получения ультрадисперсных порошков.

Метод получения наноструктурных материалов играет важную роль в формировании структуры и свойств этих материалов.

Процессы, в результате которых происходит формирование нано- или ультрадисперсных структур – это кристаллизация, рекристаллизация, фазовые превращения, высокие механические нагрузки, интенсивная пластическая деформация, полная или частичная кристаллизация аморфных структур. Выбор метода получения наноматериалов определяется областью их применения, желательным набором свойств конечного продукта. Характеристики получаемого продукта – гранулометрический состав и форма частиц, содержание примесей, величина удельной поверхности – могут колебаться в зависимости от способа получения в весьма широких пределах.

Так, в зависимости от условий получения, нанопорошки могут иметь сферическую, гексагональную, хлопьевидную, игольчатую формы, аморфную или мелкокристаллическую структуру.

Таблица 1.2

## Методы получения нанопорошков [11].

Метод	Вариант метода	Материалы
Физические методы		
Испарение и конденсация	В вакууме или в инертном газе	Zn, Cu, Ni, Al, Be, Sn, Pb, Mg, Ag, Cr, MgO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> , SiC
	В реакционном газе	TiN, AlN, ZrN, NbN, ZrO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub>
Высокоэнергетическое разрушение	Измельчение	Fe–Cr, Be, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiC, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , NiAl, AlN
	Детонационная обработка	BN, SiC, TiC, Fe, алмаз
	Электрический взрыв	Al, Cd, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub>
Химические методы		
Синтез	Плазмохимический	TiC, TiN, Ti(C,N), VN, AlN, SiC, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , BN, W, ZrO <sub>2</sub>
	Лазерный	Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , SiC, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> –SiC
	Термический	Fe, Cu, Ni, Mo, W, BN, TiC, WC–Co
	Самораспространяющийся высокотемпературный	SiC, MoSi <sub>2</sub> , AlN, TaC,
	Механохимический	TiC, TiN, NiAl, TiB <sub>2</sub> , Fe–Cu, W–Cu
	Электрохимический	WC, CeO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , WB <sub>4</sub>
	Растворный	Mo <sub>2</sub> C, BN, TiB <sub>2</sub> , SiC
Криохимический	Ag, Pb, Mg, Cd	
Термическое разложение	Конденсированные прекурсоры	Fe, Ni, Co, SiC, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , BN, AlN, ZrO <sub>2</sub> , NbN
	Газообразные прекурсоры	TiB <sub>2</sub> , ZrB <sub>2</sub> , BN

*Химические методы* синтеза включают различные реакции и процессы, в том числе процессы осаждения, термического разложения или пиролиза, газофазных химических реакций, восстановления, гидролиза, электроосаждения. Регулирование скоростей образования и роста зародышей новой фазы осуществляется за счет изменения соотношения количества реагентов, степени пересыщения, а также температуры процесса. Как правило, химические методы – многостадийные и включают некий набор из вышепоименованных процессов и реакций.

Способ осаждения заключается в осаждении различных соединений металлов из растворов их солей с помощью осадителей. Продуктом осаждения являются гидроксиды металлов. В качестве осадителя используют растворы щелочей натрия, калия и другие.

Регулируя pH и температуру раствора, создают условия, при которых получаются высокие скорости кристаллизации и образуется высокодисперсный гидроксид. Этим методом можно получать порошки сферической, игольчатой, чешуйчатой или неправильной формы с размером частиц до 100 нм.

Нанопорошки сложного состава получают методом соосаждения. В этом случае в реактор подают одновременно два или более растворов солей металлов и щелочи при заданной температуре и перемешивании. В результате получают гидроксидные соединения нужного состава.

Методом обратного соосаждения с применением замораживания гелей при температуре жидкого азота получены наноразмерные (2–8 нм) без признаков агломерирования аморфные порошки твёрдого раствора на основе  $ZrO_2$ , из которых при дальнейшей термообработке получают порошки тетрагональной фазы [63].

Способ гетерофазного взаимодействия осуществляют путем ступенчатого нагрева смесей твердых солей металлов с раствором щелочи с образованием оксидной суспензии и последующим восстановлением металла. Таким способом получают металлические порошки с размером частиц в пределах 10–100 нм.

Гель-метод заключается в осаждении из водных растворов нерастворимых металлических соединений в виде гелей. Следующая стадия – восстановление металла. Этот способ применяется для получения порошков железа и других металлов.

Способ восстановления и термического разложения – обычно это следующая операция после получения в растворе ультрадисперсных оксидов или гидроксидов с последующим осаждением и сушкой. В качестве восстановителей, в зависимости от вида требуемого продукта, используют газообразные агенты – как правило, водород, оксид углерода, или твердые восстановители – углерод, металлы или гидриды металлов.

Так нанопорошки Fe, W, Ni, Co, Cu и ряда других металлов получают восстановлением их оксидов водородом. С использованием твёрдых восстановителей получают нанопорошки некоторых металлов: Mo, Cr, Pt, Ni и другие. Как правило, размер частиц таких порошков находится в пределах 10–30 нм. Более сильными восстановителями являются гидриды – обычно гидрид кальция. Так получают нанопорошки Zr, Hf, Ta, Nb.

В ряде случаев нанопорошки получают путем разложения формиатов, карбонатов, карбониллов, оксалатов, ацетатов металлов в результате процессов термической диссоциации или пиролиза. Так, за счет реакции диссоциации карбониллов металлов получают порошки Ni, Mo, Fe, W, Cr. Путем термического разложения смеси карбониллов на нагретой подложке получают полиметаллические пленки. Порошки металлов, оксидов, а также смесей металлов и оксидов получают путем пиролиза формиатов металлов. Таким способом получают порошки металлов, в том числе Mn, Fe, Ca, Zr, Ni, Co, их оксидов и металлооксидных смесей.

**Физические методы.** Способы испарения (конденсации), или газофазный синтез получения нанопорошков металлов, основаны на испарении металлов, сплавов или оксидов с последующей их конденсацией в реакторе с контролируемой температурой и атмосферой. Фазовые переходы «пар-жидкость-твёрдое тело» или «пар-твёрдое тело» происходят в объеме реактора или на поверхности охлаждаемой подложки или стенок.

Сущность способа состоит в том, что исходное вещество испаряется путем интенсивного нагрева, с помощью газа-носителя подается в реакционное пространство, где резко охлаждается. Нагрев испаряемого вещества осуществляется с помощью плазмы, лазера, электрической дуги, печей сопротивления, индукционным способом, пропусканием электрического тока через проволоку. Возможно также бестигельное испарение. В зависимости от вида исходных материалов и получаемого продукта, испарение и конденсацию проводят в вакууме, в инертном газе, в потоке газа или плазмы. Размер и форма частиц зависят от температуры процесса, состава атмосферы и давления в реакционном пространстве.

В атмосфере гелия частицы будут иметь меньший размер, чем в атмосфере аргона – более плотного газа. Таким методом получают порошки Ni, Mo, Fe, Ti, Al. Размер частиц при этом – десятки нанометров.

В свое время появился, а в дальнейшем утвердился способ получения наноматериалов путем электрического взрыва проволок (проводников). В этом случае в реакторе между электродами помещают проволоки металла, из которого намечается получение нанопорошка, диаметром 0,1–1,0 мм. На электроды подают импульс тока большой силы ( $10^4$ – $10^6$  А/мм<sup>2</sup>). При этом происходит мгновенный разогрев и испарение

проволок. Пары металла разлетаются, охлаждаются и конденсируются. Процесс идет в атмосфере гелия или аргона. Наночастицы оседают в реакторе. Таким способом получают металлические (Ti, Co, W, Fe, Mo) и оксидные (TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>) нанопорошки с крупностью частиц до 100 нм.

**Механические методы.** Способы измельчения материалов механическим путем в мельницах различного типа – шаровых, планетарных, центробежных, вибрационных.

Механическим путем измельчают металлы, керамику, полимеры, оксиды, хрупкие материалы. Степень измельчения зависит от вида материала. Так, для оксидов вольфрама и молибдена получают крупность частиц порядка 5 нм, для железа – порядка 10–20 нм.

Разновидностью механического измельчения является механосинтез, или механическое легирование, когда в процессе измельчения происходит взаимодействие измельчаемых материалов с получением измельченного материала нового состава. Так получают нанопорошки легированных сплавов, интерметаллидов, силицидов и дисперсноупрочненных композитов с размером частиц 5–15 нм. Уникальным достоинством способа является то, что за счет взаимодиффузии в твердом состоянии здесь возможно получение «сплавов» таких элементов, взаимная растворимость которых при использовании жидкофазных методов пренебрежимо мала.

Положительной стороной механических способов измельчения является сравнительная простота установок и технологии, возможность измельчать различные материалы и получать порошки сплавов, а также возможность получать материал в большом количестве.

К недостаткам метода относятся возможность загрязнения измельчаемого порошка материалами мелющих тел, а также трудности получения порошков с узким распределением частиц по размерам, сложности регулирования состава продукта в процессе измельчения.

При получении наночастиц любым методом проявляется еще одна их особенность – склонность к образованию агрегатов и агломератов. В результате, при определении размеров наночастиц, необходимо различать размеры отдельных частиц (кристаллитов) и размеры объединений частиц. Различие между агрегатами и агломератами не является четко определенным. Считается, что в агрегатах кристаллиты более прочно связаны и имеют меньшую межкристаллитную пористость, чем в агломератах.

Проблема, связанная с агрегированием наночастиц, возникает при их компактировании. Например, при компактировании агрегированного порошка путем спекания, для достижения определенной плотности ма-

териала требуются температуры тем выше, чем более крупные объединения наночастиц имеются в порошке.

В этой связи при разработке методов получения нанопорошков продолжают поиски мер для исключения или уменьшения степени образования объединений наночастиц. Так, в методах получения нанопорошков путем конденсации из паровой фазы оказались целесообразным точное регулирование температуры образования наночастиц. В химических методах оказывается эффективным исключение воды из некоторых стадий синтеза для уменьшения степени агломерирования. Используются также методы уменьшения контакта между частицами путем их покрытия (капсулирования), которое затем, перед компактированием, удаляется.

Тем не менее, агрегирование и агломерирование наночастиц осложняет получение компактных материалов. Требуются большие механические усилия или повышение температуры (при спекании), чтобы преодолеть силы агломерирования [25].

### ***1.6. Микро- и макроструктура порошкового компакта***

В процессе уплотнения нанопорошков происходит формирование нового континуума взаимосвязанных наночастиц с образованием большого числа межчастичных связей. Формируется микроструктура скомпактированных наночастиц, обладающая определёнными макроскопическими свойствами (упругим последствием компакта, распределениями пор по размерам и плотности по объёму, прочностью и т.п.). Взаимосвязь изменений состояний «наноструктура частиц – микроструктура межчастичных контактов – макроструктура компакта» отражает сложную структурную иерархию рассматриваемой системы и может быть описана с позиций физической мезомеханики [64–67].

В обзоре [54] проанализированы наиболее важные аспекты взаимосвязи микро- и макроструктуры порошковых компактов. При идеальных условиях процесс компактирования керамического порошка позволял бы изготавливать бездефектный, высокоплотный компакт, который имеет однородную усадку в процессе синтеза, чтобы получить деталь заданной формы без необходимости дорогостоящей послеобжиговой обработки (механической доводки) твёрдого материала. Однако при работе с реальными порошками и процессами практические препятствия мешают этому идеальному результату. Чтобы улучшить процесс компактирования порошка, нужно понять и применять критические соотношения между микроструктурой и макроструктурой.

В работе [54] обращается внимание, что пока слабо разработаны следующие ключевые технологические задачи.

*(1) Минимизация дефектов.* Важнейшая задача компактирования - минимизировать размер и концентрацию пор в компакте, чтобы оптимизировать механические свойства, эффективно удалить пористость и в конечном итоге свести к минимуму операции финишной обработки спечённого керамического изделия для достижения адекватной чистоты поверхности. Однако, достоверность классических иерархических соотношений между упаковкой и размером частицы ограничивается не идеальностями, свойственными реальным материалам, включая несферические частицы и гранулы (т.е. кластеры или агломераты маленьких, первичных частиц), полые агломераты и сверхтонкие фракции (мельчайшие частицы и агломераты) в распределениях по размерам частиц и гранул. Прогнозирование реальной упаковки компактов должно учитывать такие нерегулярности и в этом направлении необходимо развить новые модели, методики компактирования.

*(2) Контроль однородности усадки.* Относительно неисследованная связь между режимом спекания частиц, из которых состоит порошок, и полной усадкой компакта весьма важна в производстве керамических изделий. Микроструктурные изменения плотности в керамическом материале могут вызвать различия в усадке при спекании: области большей плотности в прессовке требуют меньшего времени для консолидации при спекании, чем области с меньшей плотностью. До недавнего времени методы предсказания неоднородной усадки, обусловленной градиентами плотности компакта, были недостаточны из-за трудностей точного измерения многих переменных. Для прогресса в обеспечении однородности усадки требуется улучшение контроля плотности и градиентов плотности в прессовке путём разработки научно-обоснованных моделей и методов компактирования. В последнее время данную задачу успешно решают методами конечных элементов (Finite element method) с применением производительных компьютеров. На рисунке 1.15 с использованием такого метода показано, что при увеличении относительной плотности в процессе компактирования от 31%, 37% и 53% область повышенной плотности распространяется вниз от подвижного пуансона в сторону неподвижного. Этот результат показывает всю важность процессов компактирования для формирования качественных наноструктурных изделий.

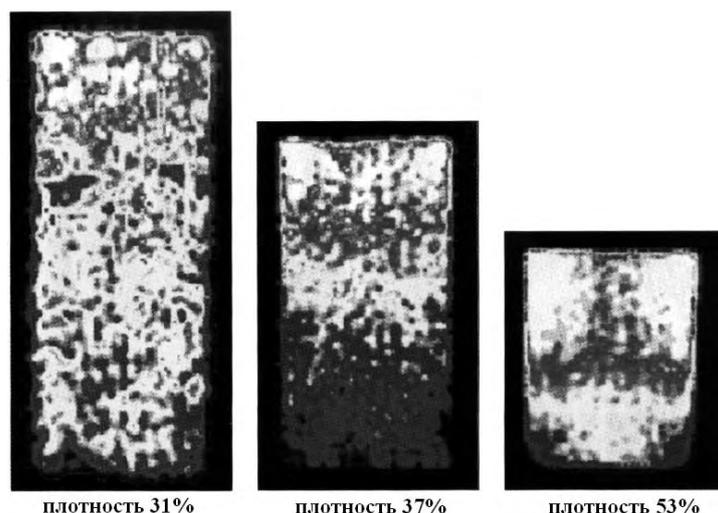


Рис. 1.15. Моделированная по FEM (метод конечных элементов) томография плотности, показывающая эволюцию микроструктуры (плотности) в компактах порошков  $ZrO_2$ , полученных одноосным прессованием [54]

*(3) Быстрый отжиг.* Компакт после сухого прессования должен быть такого качества, чтобы обеспечить эффективное спекание керамики, причём необходимо уменьшать длительность спекания, чтобы получить наноструктурированную керамику. Экспериментально методами компьютерной томографии показано [54], что более высокие скорости отжига увеличивают различия в уплотнении между высокоплотными и низкоплотными зонами в компакте, что приводит к различной усадке при спекании и к короблению компакта. Локальные изменения плотности (такие, как представленные на рис. 1.15) обуславливают различное качество спекания. Это увеличивает количество макродефектов, ухудшающих свойства керамики. Следовательно, *чтобы изготовить детали заданной формы при высоких скоростях спекания, требуются компакты с более однородной плотностью.*

Улучшение поверхности керамических изделий, минимизация дефектов, сокращение затрат на пластификаторы, увеличение времени службы пресс-форм и прессов, сокращение продолжительности процессов обработки (прессования, отжига и др.) – все это требует лучшего понимания и контролирования микроструктуры спрессованного компакта и её эволюции.

Таким образом, задача повысить эксплуатационные качества и минимизировать стоимость производства современных керамических изделий приводит к необходимости детального понимания и оптимизации «обманчиво простого процесса компактирования порошков». Однако заметим, что из-за большого числа изменяющихся параметров этот процесс вовсе не является простым, поэтому, несмотря на длительную ис-

торию изучения, до настоящего времени отсутствуют методы точного аналитического описания процесса компактирования и универсальных теоретически обоснованных способов управления им.

Микроструктуру и макроструктуру порошкового компакта определяют многие различные факторы. Это, прежде всего:

- форма, размер и свойства частиц и агломератов, составляющих порошок, включая то, как частицы и гранулы деформируются или компактируются под приложенным давлением прессования;
- всегда присутствующее взаимодействие между различными источниками трения в порошковом компакте в процессе компактирования;
- градиенты плотности в компакте после прессования.

Градиенты плотности в прессовке можно сгладить, применяя соответствующие способы компактирования, например, ультразвуковое компактирование и коллекторное прессование (рис. 1.16).

Представленная на рисунке картина распределения плотности по объёму прессуемого различными способами порошкового тела получена авторами экспериментально. Для этого была подготовлена специальная прессовка, состоящая из нескольких одинаковых горизонтальных слоёв свободно насыпанного порошка, разделённых тонкими контрастными слоями сажи.

Поверхность среза сканировали для получения файла изображения, которое было обработано на компьютере с целью получения матрицы числовых значений вертикальной деформации локальных участков на срезе прессовки. Зная среднюю по объёму изделия плотность, можно сопоставить величины локальных деформаций порошкового тела величинам локальных значений плотности в соответствующих точках. В результате можно получить диаграммы распределения плотности по осевому сечению порошкового тела.

Описанным способом были получены диаграммы распределения плотности в цилиндрических прессовках из гранулированного нанопорошка  $\text{BaTi}_4\text{O}_3\text{-BaWO}_4$ , спрессованных обычным одноосным односторонним статическим способом, а также под действием мощного ультразвука и коллекторным способом (рис. 1.16). На диаграммах представлены поля участков, окрашенных в градациях серого и разделённых изолиниями. Степень потемнения участка соответствует его плотности, значение которой нанесено на изолинии. По вертикальной оси нанесены значения относительного расстояния ( $h/R$ ) от прессующего пуансона по высоте цилиндрического образца с радиусом  $R$ ; по горизонтальной оси – относительное расстояние ( $r/R$ ) от оси прессования по радиусу образца.

В случае обычного статического прессования можно наблюдать резко неоднородное распределение плотности в объёме прессовки, которое согласуется с известными представлениями, когда максимальное уплотнение достигается в кольцевой зоне сопряжения прессующего пуансона со стенкой матрицы и возле центральной зоны неподвижного пуансона. В центральной области возле прессующего пуансона и в кольцевой зоне сопряжения неподвижного пуансона со стенкой матрицы степень уплотнения минимальна.

В случае УЗ-прессования характер распределения плотности остаётся таким же: дисперсия распределения плотности снизилась на 20 %. За счёт снижения сил пристенного трения под действием УЗ-колебаний равномерность распределения плотности значительно выше: относительный перепад плотности по высоте прессовки снизился на 35% по сравнению со случаем обычного статического прессования.

Коллекторное прессование позволяет свести перепад плотности к минимуму. При этом дисперсия распределения плотности снизилась в 10 раз, а относительный перепад плотности по высоте изделия снизился на 60% по сравнению со случаем обычного статического прессования. Характер распределения плотности кардинально отличается от двух предыдущих случаев и напоминает картину распределения плотности при изостатическом прессовании.

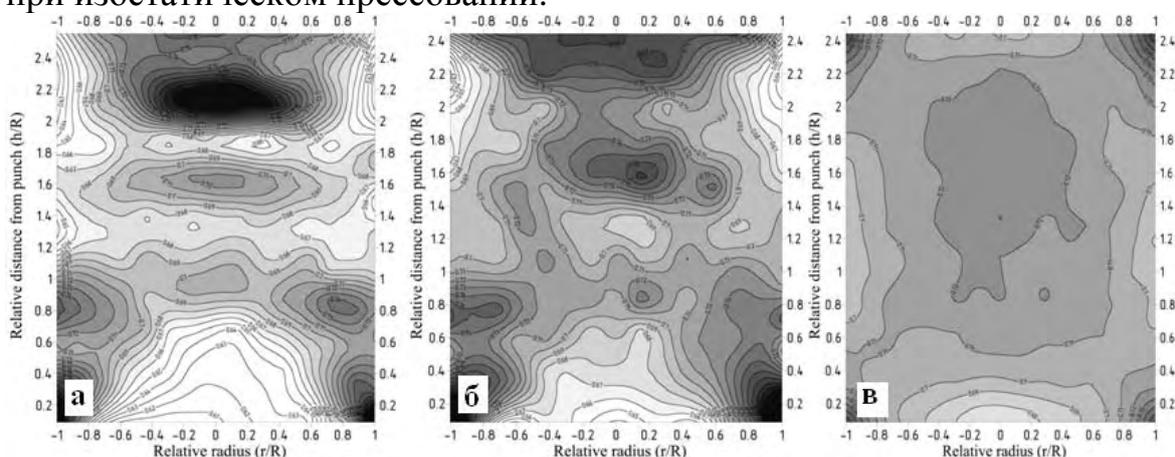


Рис. 1.16. Диаграммы распределения относительной плотности по объёму цилиндрических прессовок нанопорошка  $\text{BaTi}_4\text{O}_9 + \text{BaWO}_4$ , изготовленных различными способами: *а* – одноосное сухое прессование; *б* – ультразвуковое компактирование; *в* – коллекторное прессование [68–70]

### 1.7. Трение в порошковом компакте

Микроструктура компакта и градиенты плотности в спрессованном порошке взаимосвязаны. Наиболее очевидно это следует из влияния

размера частиц на компактирование. При уменьшении размера частиц межчастичное (внутреннее) и пристенное (внешнее) трение в данном объеме материала увеличивается. Большее пристенное трение выступает как первостепенный фактор, ответственный за большие градиенты плотности, получаемые при прессовании порошков с малыми размерами частиц. Соответственно, для изготовления изделий из традиционных (микронных) порошков минимизировалась концентрация «мелкой фракции», чтобы достичь однородного прессования.

Пристенное трение в пресс-форме в значительной степени управляет формированием этих градиентов. Ещё в 1882 г. было опубликовано доказательство, что давление песка в цилиндре уменьшалось с глубиной из-за пристенного трения, а нисходящая сила сбалансирована в порошке вследствие сопротивления трению с прилегающей стенкой матрицы [54].

На свойства порошка и другие эффекты, связанные с трением влияет морфология частиц (их форма и размеры). Например, изменяя форму (сферическую в сравнении с неправильной) и размер медных и железных порошков (в микронном диапазоне) было установлено, что из-за эффектов трения при компактировании порошковой массы начальная форма частиц играет преваляющую роль: неправильная форма частиц имеет большее влияние на внутреннее трение, чем размер таких частиц.

Купер и Итон [54, 55] использовали ряд керамических порошков с различными значениями твердости. Они предполагали, что твёрдость материала влияет на передачу усилия прессования и разделили внутренний процесс компактирования на отдельные, но обобщенные под-процессы.

В [54] описаны также исследования процесса компактирования керамических порошков с учётом динамики деформации отдельной частицы и взаимодействия между частицей и стенкой пресс-формы с целью представить сценарии всего компактирования и формирования градиентов плотности. Особое внимание уделялось происхождению сил трения между порошком и стенками пресс-формы. Варьировались твердость и шероховатость стенки, размер и твердость частиц. Было установлено, что коэффициент трения должен быть представлен как функция отношения шероховатости стенки к размеру частиц. Эффективность смазки стенок пресс-формы при прессовании также зависит от размера частиц. Если неровности стенки больше размера частиц порошка, то коэффициент пристенного трения будет высоким. Противоположное утверждение справедливо, когда неровности стенки значительно меньше, чем размер частиц. Существенна также проблема «сезонных изменений», вызванных частично изменениями влажности из-за погоды. Водяные пленки и/или водно-чувствительные полимерные пленки могут иметь более вы-

сокие коэффициенты статического трения или трения скольжения, чем сухая поверхность или органический пластификатор ниже его  $T_g$ .

Поведение агломератов около стенки может значительно отличаться от их поведения внутри компакта. Это ведёт к увеличению сопротивления компактированию из-за пристенного трения.

### ***1.8. Градиенты плотности в порошковых компактах***

Общепризнанно, 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 [71] 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 [54].

Предпринималось много попыток количественного определения градиентов плотности в спрессованных порошковых компактах измерением/отображением плотности в поперечных разрезах как функции пространственного положения [54, 57, 67]. 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 1.3 представлены другие методы, разработанные для измерения и отображения градиентов плотности в спрессованных порошковых компактах.

Таблица 1.3

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.

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.

### ***1.9. Конструкционные наноматериалы***

Еще Глейтером в 1981 году был введен термин «нанокристаллические» материалы, позже стали использоваться такие термины как «наноструктурные», «нанофазные», «нанокомпозитные» [11].

Как следует из вышесказанного наноструктурная керамика составляет один из типов наноматериалов.

Керамика – неметаллические неорганические материалы на основе кристаллических соединений неметаллов и металлов, синтезированных и консолидированных различными методами для придания заданных свойств и геометрии. 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, 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. Технологиче-

ские трудности нарастают от оксидов к нитридам и карбидам [72]. 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.

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 [5]. В качестве конструкционных жаропрочных и коррозионно-стойких керамических материалов применяют  $\text{SiC}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{ZrC}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiC}$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{MgO}$ ,  $\text{AlN}$ ,  $\text{ZrB}_2$  и др. 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, бориды.

Использование современных конструкционных материалов обычно ограничивается тем, что увеличение прочности 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 [7].

Анализ проведенных в последние годы отечественных и зарубежных исследований свидетельствуют 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, формирование обладающих повышенной прочностью и низкой воспламеняемостью полимерных композитов с наполнителями из наночастиц и нанотрубок [7].

Наиболее освоенные технологии компактирования и консолидации наноструктурных конструкционных материалов перечислены во введении по работе [5].

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

мика имеет повышенную пластичность при сравнительно невысоких температурах. Увеличение пластичности при уменьшении размера частиц вызвано сдвиговым перемещением нанокристаллических зерен относительно друг друга при наложении нагрузки. При этом отсутствие нарушения межзеренной 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 твердости [7].

Основными характеристиками конструкционных материалов являются: модуль Юнга, предел текучести, предел прочности, предел усталости, износостойкость, вязкость разрушения (критический коэффициент интенсивности напряжений для острых концентраторов и трещин). 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 номенклатуры и концентрации структурных дефектов, размеров зерен, ячеек и других субструктурных единиц [15].

Для достижения высокой прочности и особенно трещиностойкости керамических материалов используют эффекты, связанные с полиморфным превращением диоксида циркония из метастабильной тетрагональной модификации в стабильную моноклинную [73–77]. Такое превращение инициируется внешними механическими нагрузками и приводит к необратимым затратам работы при деформировании и разрушении материала. В системах с дисперсными частицами диоксида циркония получены уникальные материалы, имеющие прочность при изгибе выше 1500 МПа и трещиностойкость  $K_{Ic}$  более 30 МПа·м<sup>1/2</sup> [74]. Они обладают также повышенной устойчивостью к медленному росту трещины и термостойкостью [74].

### ***1.10. Функциональная керамика***

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 свойствами. К функциональным материалам относятся аккумуляторы энергии, накопители водорода, катализаторы, сенсорные материалы – преобразователи того или иного внешнего воздействия в электрические сигналы или

изменяющие свои размеры, фотоэлектрические, пьезоэлектрические и другие [5]. Как функциональные материалы керамики применяют, например, в качестве резисторов – NbC, SiC; фильтров (пористых изделий) – ZrO<sub>2</sub>, ZrC, SiC, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiB<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, термоэлементов ZrB<sub>2</sub>, TiC, электродов SiC, LaB<sub>6</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и др. [5].

Из многочисленного ряда функциональных материалов широкое применение находит *пьезосегнетоэлектрическая* керамика.

Широко используемая в радиоэлектронике, гидроакустике и бытовой технике сегнето- и пьезоэлектрическая керамика, благодаря своей уникальной способности реагировать на любое физическое воздействие, является особым классом специальных керамических материалов, для изготовления которых применяют различные технологические процессы [78–80].

Исходным сырьём для получения пьезокерамики 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) [79, 81, 82]. Склонность к образованию твёрдых растворов с неограниченной растворимостью, используют для корректировки параметров сегнетокерамических материалов. При введении малого количества модифицирующих добавок структура керамики на основе твёрдых растворов изменяется незначительно, в то время как электрофизические характеристики изменяются существенно (в некоторых случаях на порядок) [82, 83]. Этим объясняется множество разработанных составов для различных практических применений.

Существует взаимосвязь состава, структуры, условий получения кислородсодержащих соединений (твёрдых растворов) с электрофизическими свойствами пьезокерамики [84–86].

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 микропоры, расположенные преимущественно по границам зёрен. Поры есть концентраторы напряжений и могут вызывать изменение траектории трещины, которая распространяется в

наиболее слабых местах, какими служат границы зёрен. Источником разрушения могут быть микропоры внутри зёрен. Размер пор, инициирующих разрушение в керамических материалах, составляет 20–200 мкм [81, 87, 88].

Зависимость диэлектрической проницаемости от морфологии пор и размера зерна, для керамики на основе титаната бария исследована в работе [89]. Установлено, что с ростом относительной пористости от 0 до 0,05 величина диэлектрической проницаемости уменьшается линейно с незначительным наклоном. При увеличении относительной пористости от 0,1 до 0,2 наклон кривой уменьшения диэлектрической проницаемости увеличивается. Наличие протяженных (сквозных) пор также приводит к уменьшению диэлектрической проницаемости.

Определяющую роль в получении керамики с высокими показателями диэлектрической проницаемости играет минимизация её остаточной пористости. Высокие значения диэлектрической проницаемости наблюдаются даже для крупнозернистой керамики (размерами зёрен от 1,2 до 60 мкм), при условии достижения 99 % плотности от теоретической. В то же время при снижении плотности керамики до ~82% диэлектрическая проницаемость образцов со средним размером зёрен менее 1 мкм снижается значительно.

Мелкозернистая керамика имеет ряд особенностей, ярко проявляющихся в области фазового перехода. Например, с уменьшением размера кристаллитов (областей когерентного рассеяния) возрастают микродеформации, которые могут служить причиной подавления сегнетоэлектрических свойств. То есть диэлектрическая проницаемость и величина зерна неоднозначно связаны: возможно, что диэлектрические свойства подавляются при малом зерне [90, 91]. Подтверждением этого служит исследование [92], в котором экспериментально показано, что диэлектрическая проницаемость титанат-бариевой керамики уменьшается при снижении размеров её зёрен. При температуре 70°C на частоте 10 кГц, для керамического BaTiO<sub>3</sub> диэлектрическая проницаемость уменьшается от  $\epsilon=2520$  до  $\epsilon=780$  для образцов со средней величиной зерна соответственно  $d=1200$  нм и  $d=50$  нм.

Также большое влияние на электрофизические параметры имеет однородность микроструктуры [93]. При экспериментальном рассмотрении формирования петли гистерезиса в керамике на основе цирконата титаната свинца (ЦТС) показано, что, чем меньше дисперсия распределения зерен по размерам, тем больше вероятность того, что процессы переполяризации пройдут с меньшими механическими напряжениями.

Плотность керамики  $\rho$ , относительная диэлектрическая проницаемость  $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ , тангенс угла диэлектрических потерь  $tg\delta$ , механическая

добротность  $Q_m$ , размер и дисперсия распределения зёрен по размерам, являются критическими характеристиками пьезокерамики.

Несмотря на значительные достижения предшествующих многочисленных разработок, прогресс в совершенствовании указанных материалов в последние годы снизился. Это объясняется тем, что возможности улучшения электрофизических свойств пьезокерамики путём изменения химического состава практически исчерпаны [94]. 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 НП, 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 (расслоения, трещин).

Большинство составов пьезокерамики основано на химических соединениях с формулой  $ABO_3$  (например,  $BaTiO_3$ ,  $PbTiO_3$ ) с кристаллической структурой типа перовскита и различных твёрдых растворов на их основе. Особенно широко используются в качестве пьезоэлектрических материалов составы системы  $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$  (так называемая система PZT или ЦТС). Такие материалы относят к сегнетомягким. Высокие характеристики этого типа материалов делают их весьма распространёнными для изготовления пьезоэлектрических преобразователей различного назначения [95].

Керамика на основе титаната-цирконата свинца, обладающая высокими пьезоэлектрическими константами и не имеющая фазовых переходов в диапазоне температур от  $-50$  до  $300^\circ\text{C}$ , в последнее время получила большое распространение. Однако, в настоящий момент одной из самых перспективных для создания элементов с управляемой ёмкостью, как в области низких частот, так и для СВЧ является керамика на основе  $BaSrTiO_3$  [96].

Титанат бария имеет хорошие пьезокерамические свойства, однако, вблизи тетрагонально-ромбоэдрического перехода (около  $0^\circ\text{C}$ ) упругие, пьезоэлектрические и диэлектрические свойства резко изменяются. С точки зрения применения, очевидно, желательно, чтобы в интервале рабочих температур точки фазовых переходов отсутствовали. Для смещения точки перехода используют твёрдые растворы на основе  $BaTiO_3$  (например,  $BaTiO_3 - CaTiO_3$ ).

Большинство пьезокерамических порошков также отличаются плохой формуемостью, высокой жёсткостью и низкой прочностью прессовок, что заставляет использовать для производства изделий из них энергоёмкие и специфические способы формования, или традиционные методы формования порошков с большим содержанием пластификаторов, оказывающих негативное влияние на их эксплуатационные свойства [82].

**Оптически прозрачная керамика** относится к классу функциональной керамики. 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 высокие класс чистоты поверхности при их механической обработке. 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 [97].

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. Последние 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, находят материалы на основе окислов иттрия и магния, двуокиси циркония, алюмомагнезиальной шпинели, окиси бериллия, двуокиси титана и других составов

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 т.д. Использование стекла для этих целей ограничивало возможности приборов.

Точное определение термина «прозрачная» керамика отсутствует. Японские исследователи этим термином определяют материал, полу-

ченный спеканием из неорганических порошков и обладающий такой прозрачностью, когда через неполированную пластинку толщиной в 1 мм, лежащую на листе бумаги с текстом, можно читать буквы, что соответствует светопрозрачности более 40%. Ряд других исследователей предпочитают отдавать термину «светопропускающая» керамика в отличие от прозрачного стекла. Керамика, пропускающая световые лучи, приобретает все большее значение в светотехнике, оптике, специальном приборостроении, радиоэлектронике, а также в технике высоких температур.

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. Ориентация кристаллов (в случае некубической сингонии) повышает светопропускание керамики, беспорядочное, хаотичное расположение их приводит к снижению прозрачности, поскольку происходит рассеивание света, а не направленное его прохождение. Существенное влияние на рассеивание света оказывает размер кристаллов.

Максимальное рассеивание 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 наличие кристаллов с размером от 0,4 до 0,8 мкм. 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). Обусловлено это тем, что показатель преломления газовой фазы резко отличается от показателя преломления кристаллических фаз. Так для кристаллов окиси алюминия он равен 1,76, для воздуха 1,0. Зависимость светопропускания керамики на основе окиси алюминия от пористости при разных длинах волн представлена на рисунке 1.17 [97].

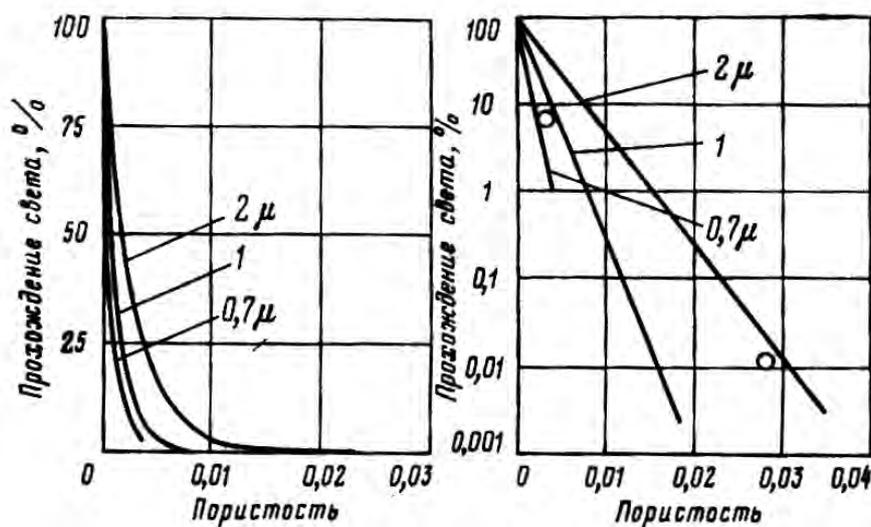


Рис. 1.17. Светопропускание поликристаллической керамики на основе  $Al_2O_3$  в зависимости от пористости (эквивалентная толщина образца 0,5 мм) [97]

Как видно из рисунка 1.17, светопропускание понижается до 0,01% при объеме пор всего 3%. При пористости 0,3% пропускание света составляет всего 10% пропускания через совершенно плотных образец. Светопропускание для керамики из поликристаллической окиси алюминия зависит от пористости, толщины образца, вида и количества добавок и примесей в керамике, диаметра кристаллов, длины волны падающего света. Кроме указанного одним из важных факторов, влияющих на прозрачность монофазной керамики, является ее показатель преломления. Чем выше показатель преломления керамического материала, тем в большей степени при уменьшении длины волны падающего света происходит его отражение от абсолютно гладкой поверхности прозрачного материала.

Области применения прозрачных керамических материалов определяются не только способностью их пропускать свет, но и всем комплексом других рабочих свойств, присущих этим материалам: огнеупорностью, устойчивостью к воздействию агрессивных сред, термомеханическими и электрическими свойствами, наличием или отсутствием пористости и т.д. Однако в большинстве своем определяющим свойством в применении керамики все-таки является ее прозрачность с учетом важнейших для каждого конкретного случая других указанных свойств. Прозрачная керамика используется в светотехнике (изготовление натриевых ламп), в инструментальной оптике (линзы, детекторы, фильтры,

лазерах и т. д.) Для этих целей используется керамика «Лукалокс», бериллиевая керамика, «Иттралокс» [97].

Получение прозрачной керамики из высокодисперсных порошков, регулирование микроструктуры керамики рассмотрены в цикле работ Е.С. Лукина [98].

В последние годы большое внимание уделяется разработке прозрачной поликристаллической керамики благодаря её высоким оптическим и термомеханическим свойствам и возможности допирования в широких концентрационных пределах редкоземельными ионами.

Одним из важных направлений на этом пути является создание высокопрозрачной керамики  $\text{Nd}^{3+}:\text{YAG}$  (иттрий-алюминиевый гранат, активированный неодимом),  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  (оксид иттрия, активированный неодимом, представляющий собой твёрдый раствор неодима в кубическом оксиде иттрия) и из других оксидов – активных сред твердотельных лазеров. Преимущество лазерной керамики перед монокристаллами – большие размеры, возможность создания многослойных элементов с большой концентрацией активных центров и более низкая цена [99].

Основой для создания высокопрозрачной керамики являются нанопорошки, получаемые разными методами. Эти нанопорошки должны быть слабоагломерированными. Другим важным условием для получения прозрачной керамики является необходимость полного удаления пор в процессе спекания порошковой заготовки [100].

Одним из путей удаления пор является применение методов прессования порошков – это метод горячего прессования и сухое прессование с наложением ультразвукового воздействия. Применение ультразвука при уплотнении нанопорошков позволило повысить прозрачность керамики и снизить коэффициент ослабления излучения в ней на определённой длине волны [101].

В работах [102] сформулированы требования, выполнение которых необходимо для синтеза оптических керамик высокого качества: использование материалов кубической сингонии, обеспечение межкристаллитных границ на уровне примерно 1 нм, содержание пор и включений в керамике должно быть  $<1-10 \text{ млн}^{-1}$  (русский эквивалент обозначения ppm- part per million –частей на миллион). Использование материалов с кубической сингонией определяется тем, что в кубических кристаллах преобладает механизм однородного уширения энергетических линий [103]. Выполнение двух других требований необходимо для обеспечения прозрачности керамики. Ранее было показано (раздел 1.1), что велика роль совершенных межкристаллитных границ в обеспечении процессов энергетического рассеяния и диффузии.

Исследования [104, 105] показали, что дальнейшее улучшение оптических и лазерных характеристик нанокристаллических керамик будут затруднены без фундаментальных знаний о свойствах и структуре границ между зёрнами, толщине, составе этих границ, поскольку межзёренные границы и поры материала керамики определяют потери лазерного излучения в материале керамики. В работе [104] выдвинуто предположение о механизме образования высокопрозрачных керамик на основании анализа тонкой морфологии зёрен и кристаллографических особенностей межзёренных границ и их тройных стыков, сделано предположение, что в основе механизма образования высокопрозрачных керамик лежат процессы двойникования, и уникальные свойства прозрачных нанокристаллических керамик объясняются особым состоянием границ раздела. В этой работе прозрачность межзёренных границ связывается с образованием двойниковых швов в межзёренных границах. А именно – если граница представляет собой плоскость двойникования, то к зеркальной плоскости симметрии из соседних зёрен притягиваются дефекты противоположного знака, которые могут аннигилировать на границе. Это позволяет двойниковым границам более эффективно, чем дислокациям «заметать» дефекты кристаллической структуры при своём движении. Поэтому структура отдельных зёрен и границ в таких нанокристаллических материалах более совершенна. Граница является в данном случае зеркальной плоскостью симметрии, которая объединяет атомы в соседних зёрнах, т.е. является естественной кристаллографической границей. С этих позиций хорошо объясняется высокая прозрачность керамик кубических оксидов  $Y_2O_3$  и  $Y_3Al_5O_{12}$ . Дело в том, что нарушение кристаллической структуры вблизи плоскости двойникования обычно не превышает половины параметра решётки и не может мешать прохождению света.

Технология изготовления оптических керамик включает следующие основные этапы: синтез нанопорошков, их компактирование и спекание компактов. В исследованиях, направленных на синтез оптических керамик, основное внимание уделяется получению нанопорошков, их составу, форме и размерам частиц. В то же время компактирование нанопорошков в значительной мере определяет пористость, механические свойства. В настоящее время при изготовлении оптических керамик, как уже упоминалось ранее, используется метод горячего прессования и методы шликерного литья, изостатического, магнито-импульсного прессования. Нашедший широкое применение метод шликерного литья позволяет с большой производительностью изготавливать образцы большого размера при меньших остаточных напряжениях. Однако данный метод не лишён недостатков, что связано с присутствием в шликере дефлоку-

лянтов, которые не всегда и не в полной мере удаляются из компактов при их отжиге и в качестве включений ухудшают качество керамики.

В этой связи перспективным представляется компактирование порошков методом статического прессования с ультразвуковым воздействием на нанопорошок, который подробно описан в разделе 2.6.

Воздействие ультразвука в процессе компактирования привело к снижению общего содержания пор и к более равномерному их распределению в образце. Использование ультразвука привело к повышению прозрачности керамики. Однако эти значения прозрачности ещё не достигают значений, близких к теоретическим (более 81% на длине волны 1,06 мкм). Коэффициент ослабления на длине волны  $\lambda=1,06$  мкм  $\alpha=2,53$  см<sup>-1</sup>:

$$\alpha(\lambda) = -\frac{1}{h} \cdot \ln \left[ \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda) \cdot k(\lambda)^2} \right], \quad (1.6.)$$

где  $I_0(\lambda)$  – интенсивность падающего света,  $I(\lambda)$  – интенсивность света после прохождения образца,  $k(\lambda)=1-\beta(\lambda)$  – коэффициент учета Френелевских потерь,  $h$  – толщина образца.

Коэффициент отражения от поверхности образца определялся следующим образом:

$$\beta(\lambda) = \left[ \frac{n(\lambda) - 1}{n(\lambda) + 1} \right]^2, \quad (1.7.)$$

где  $n(\lambda)$  – показатель преломления на длине волны  $\lambda$ .

Расчеты коэффициента ослабления в данном случае проводится на длине волны  $\lambda=1,06$  мкм, для которой известен коэффициент преломления  $n=1,92$  [99].

Уровень технологических достижений в получении лазерной керамики задают работы японской фирмы Коношима Кемикл (Konoshima Chemical Co. Ltd).

## Глава 2. Порошковые технологии компактирования материалов

В данной главе рассмотрены основные технологические методы, применяемые для компактирования порошков и специфические требования для компактирования нанопорошков с целью создания объемных наноматериалов.

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. Физической причиной плохой прессуемости нанопорошков являются межчастичные адгезионные силы, относительная величина которых резко возрастает с уменьшением размера частиц [14, 44, 45, 66], а значит, и существенно возрастает компонента межчастичного трения в прессуемом порошковом теле. В то же время для пылевидных НП характерна низкая насыпная плотность вследствие большого объёма сорбированных газов. Поэтому традиционные методы статического прессования не приводят к достаточно высокой плотности.

Следовательно, особенности порошковой технологии нанопорошков связаны с их высокой удельной поверхностью, которая обуславливает высокую химическую, поверхностную активность (склонность к агломерированию, 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 НП [22, 73, 106]. В работе [106, 107] показано, что количество физически- и химически сорбированных газов в НП металлов и их оксидов ( $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $Fe_2O_3$ ,  $CuO$ ) может достигать 20%.

Отсюда возникают особые требования к хранению, технологической подготовке и применению НП на всех этапах порошковой технологии.

С другой стороны, высокая поверхностная активность НП 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 при спекании.

Для пылевидных НП ещё более сложной задачей, чем для микронных порошков, является достижение равномерной плотности 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 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 [73]. Тем не менее, тип НП (относительно пластичные металлы и сплавы или упругие материалы – оксиды, нитриды, бориды и т.п.) имеет существенное значение для описания процесса их прессования и разработки оптимальных методов компактирования [54, 108].

В обзоре [110] среди проблем изготовления нанокерамики одной из основных тоже указывается проблема компактирования нанопорошков. Чтобы получить равноплотную порошковую прессовку, которая будет хорошо спекаться, необходимо давление, достаточное для перераспределения частиц в прессовке до достаточно высокой плотности. Поскольку в единичном объеме существует огромное число наноразмерных частиц, значительно сопротивление трения скольжения, связанное с большим числом межчастичных контактов. Кроме того, нанокерамические порошки обычно содержат твёрдые агломераты (сильно связанные частицы), которые требуют разрушения до перераспределения в процессе прессования [110].

Чтобы изготовить образец достаточной плотности и с нанокристаллическими размерами зерна, требуется давление от 1 до 9 ГПа [110, 111]. Это давление является предельным для конструкционных материалов прессов и пресс-форм, и вследствие этих ограничений традиционным статическим прессованием из НП изготавливались лишь модельные образцы диаметром 1 см, высотой до 1–2 мм. Поэтому во многих ранних исследованиях нанокристаллической керамики не удавалось получить достаточно плотные образцы. Получалась пористая нанокерамика с низкими значениями твёрдости и прочности. Высокие значения коэффициентов диффузии в таких образцах были получены потому, что пористость позволяла происходить объемной диффузии по многим внутренним каналам и связанным поверхностям пор [110].

Итак, нанопорошкам свойственно агломерирование и высокая сорбционная активность; межчастичное и пристенное трение при прессова-

нии НП существенно выше, а насыпная плотность ниже, чем для обычных порошков. Поэтому традиционные методы прессования пылевидных НП не обеспечивают равномерную плотность в объёме прессовок (особенно в случае сложной геометрии), приводят к локальным градиентам плотности в прессовках НП, высоким внутренним напряжениям, большому упругому последдействию, 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 НП керамических составов. В связи с указанными особенностями НП потребовалась разработка специальных методик их компактирования.

В большинстве случаев это модифицированные способы известных методов компактирования порошков, которые часто сводятся к оптимизации физико-химических режимов для уплотнения нанопорошков: давления компактирования и/или спекания, температуры, времени (скорости), среды консолидации (вакуум, инертные или химически активные газы) [112]. Однако разработаны и способы, использующие специфические свойства нанопорошков – сверхпластичность при пониженных температурах, метастабильность структурно-фазового состояния, корреляцию физических свойств с размерами наночастиц [48, 113–119].

К способам компактирования, использующим специфические свойства нанопорошков можно отнести:

- сверхпластичное формование в заданную форму [48];
- консолидацию с фазовым превращением [50];
- сухое ультразвуковое компактирование.

Метод ультразвукового компактирования эффективен для сухого формования непластичных керамических нанопорошков и подробно описан в данном учебнике и работах авторов [68–70].

Во всех методах компактирования должно быть предусмотрено соблюдение следующих специальных условий для нанопорошков:

- дезагрегирование нанопорошков после хранения;
- удаление значительного количества адсорбатов на каком-либо из этапов технологии;
- учёт, компенсация или снижение высокого межчастичного и пристенного трения, упругого последствия при компактировании нанопорошков;
- предотвращение интенсивной коагуляции частиц в компакте (требуется высокий коэффициент связности частиц при низкой степени пла-

стической деформации в межчастичных контактах), т.е. не всегда полезна высокая плотность компакта из нанопорошков перед спеканием;

- контроль размеров пор и распределения пор в объеме компакта перед и в процессе спекания.

Как известно из литературы и отражено в предыдущих главах, что нанопорошки плохо прессуются из-за резкого роста межчастичных адгезионных сил при уменьшении размера частиц. Поэтому традиционные методы статистического прессования не приводят к достаточно высокой плотности нанокерамических компактов. Кроме того, на практике возникает проблема сохранения наноструктурного компакта до спекания, т.е. предотвращения интенсивной агломерации наночастиц при высоких давлениях прессования, чтобы сохранить центры зародышеобразования нанозёрен перед спеканием и предотвратить рост зёрен при спекании. Более того, для пылевидных ультрадисперсных порошков ещё более сложной задачей, чем для микронных порошков, является достижение равномерной плотности компактов заданной формы и предотвращение образования в компактах макродефектов от внутренних напряжений в прессовке.

Модели уплотнения обычного порошка нельзя успешно применить при моделировании уплотнения наночастиц по нескольким причинам, обсуждаемым ниже, которые возникают из-за резкого уменьшения размера частиц [53].

- 1) Возможность новых или различных механизмов уплотнения. Предполагается, что выраженная поверхностная диффузия в наноразмерных компактах будет увеличивать зерно/межчастичное скольжение и диффузию вакансий.
- 2) Агломерация нанопорошков в кластеры. Высокая межчастичная адгезионная способность (по сравнению с обычным порошком) ведет к различным уровням агломерации. Эта тенденция к агломерации может сильно влиять на кинетику уплотнения. Адгезионная способность ведет к различным уровням межчастичного и межагломератного трения.
- 3) Ансамбли наночастиц имеют большие площади поверхности, делающие их очень восприимчивыми к примесям по сравнению с крупноразмерным порошком. И поверхностные и объемные примеси играют важную роль в уплотнении. Атомы примеси увеличивают межчастичное трение, примеси стабилизируют нанопоры и предотвращают их схлопывание, примеси сегрегируют предпочтительно к границам и препятствуют массопереносу. Влияние внутреннего давления, вызванного адсорбированными газами, мо-

гут быть еще больше выражены в системах наночастиц из-за резкого увеличения их площади поверхности.

- 4) Низкая плотность дислокаций, и низкая стабильность дислокаций из-за малого размера наночастиц. Так как наночастицы могут быть свободны от дислокаций и источников дислокаций, их пластическая деформация может быть низкой и для неспеченных компактов могут требоваться более высокие давления. Различная структура дислокаций и их поведение могут также проявляться в изменении механизма ползучести. Ползучесть – это доминирующий механизма уплотнения во многих материальных системах.
- 5) Другие факторы, такие как диффузионно-стимулированная зерно-границная миграция, и вращение, стимулированное энергией границ, могут изменять механизмы уплотнения.

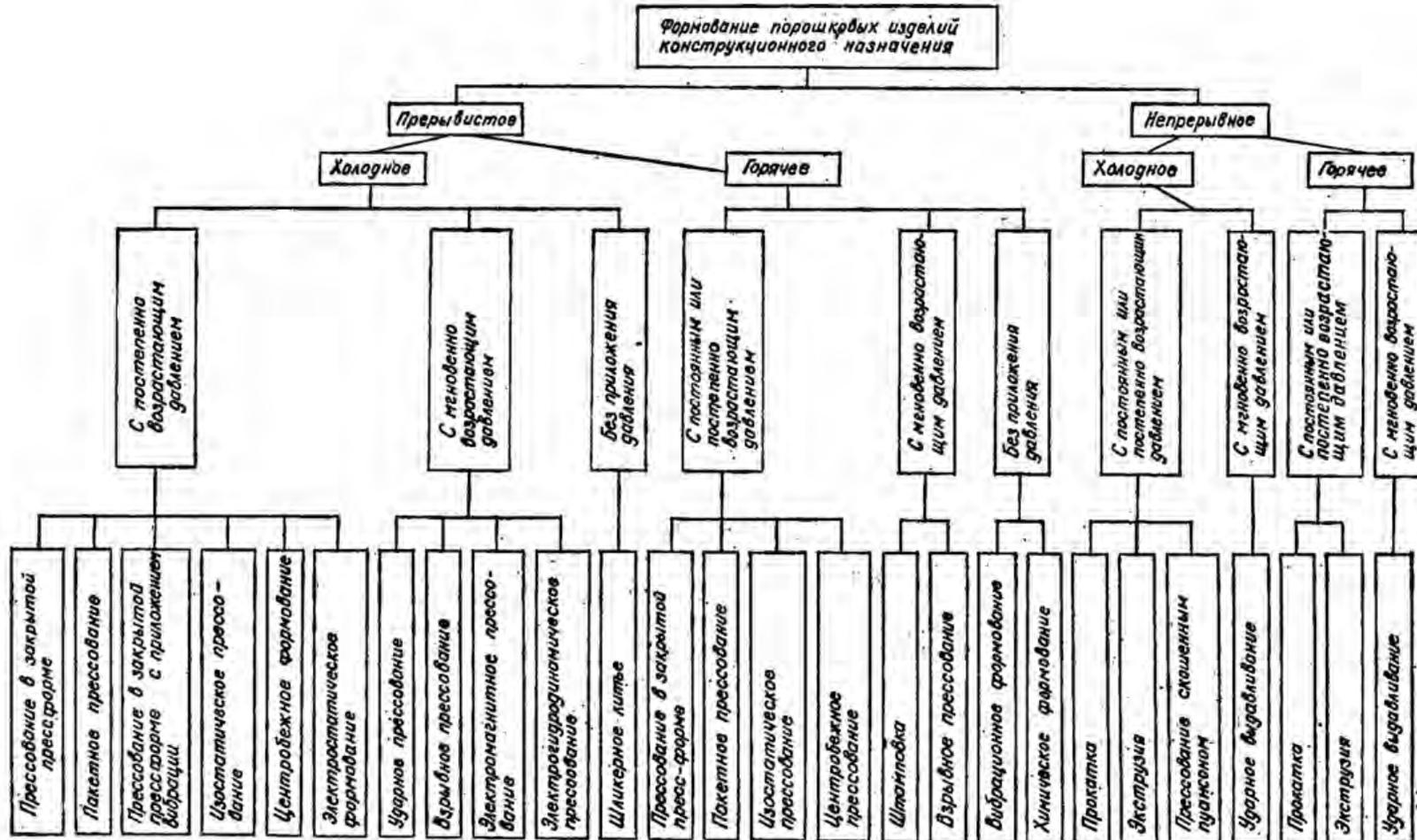
Литературные данные относительно характера и механизмов уплотнения во многих случаях противоречат друг другу и показывают явную зависимость от материала, синтеза и различий обработки намного большую, чем в случае обычного порошка.

Классификация наиболее распространенных способов прессования приведена в таблице 2.1 [106].

Далее в учебнике приведены некоторые из них, чаще всего используемые для компактирования наноструктурных керамических составов.

Таблица 2.1

Способы прессования порошков



## 2.1. Холодное статическое прессование в закрытых пресс-формах

Холодное статическое прессование в закрытых пресс-формах [66, 120–123] является относительно простым по технологической реализации и универсальным для прессования изделий различной формы из порошков любых составов, позволяющим реализовать многоместную схему прессования в условиях массового производства. Поэтому метод достаточно широко распространен. На рисунке 2.1 представлена типичная схема холодного прессования.

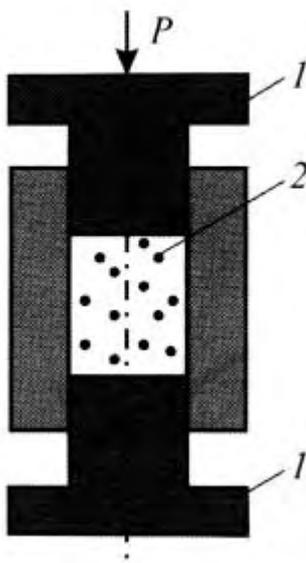


Рис. 2.1 Холодное прессование: 1 – пуансон, 2 – порошок

Недостатки всех модификаций этого способа связаны с неравномерным распределением свойств формуемого изделия по объёму. Трение прессуемого материала о стенки пресс-формы приводит к анизотропии и неравномерности свойств изделия в различных направлениях, что может являться источником макродефектов в спекаемых изделиях.

Теоретическому описанию методов холодного статического прессования порошков посвящено большое число работ, например, [55, 57, 58, 71, 121, 124–127].

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.

Уменьшить влияние сил трения в порошке можно применением смазок и пластификаторов. Применение пластификаторов значительно улучшает равноплотность изделия и увеличивает срок службы пресс-

форм, однако является источником загрязнения материала или остаточной пористости при спекании, усложняет технологию производства [106].

Причиной возникновения перепада плотности прессовок по высоте являются потери усилия прессования на преодоление сил пристенного трения, которые весьма существенны для нанопорошков с развитой удельной поверхностью (порядка 10–100 м<sup>2</sup>/г).

Эффективным способом, позволяющим снизить силы трения без внесения посторонних веществ в прессуемый материал, является применение колебаний [128–131].

Кроме повышения равномерности распределения плотности по объёму прессовки и, соответственно, уменьшения внутренних перенапряжений микроструктуры, приложение колебаний позволяет механоактивировать частицы прессуемого НП по механизму акустопластического эффекта [132, 133] и дезагрегировать агломераты, подобно интенсивному измельчению в высокоэнергетических активаторах [134]. Однако, вследствие интенсивного затухания колебаний (особенно ультразвукового диапазона) в порошковом теле, существенной нелинейности эффектов распространения ультразвука различной мощности в порошковой среде переменной плотности, теория и практика сухого прессования порошков под ультразвуковым (УЗ) воздействием была разработана недостаточно.

## ***2.2. Горячее прессование***

Один из перспективных методов формования порошковых материалов – метод горячего прессования обеспечивает получение керамических изделий с малым перепадом плотности по объёму [24, 57, 120, 123]. На рисунке 2.2 представлены основные схемы горячего прессования.

Метод горячего прессования эффективен в производстве некоторых типов нанокерамики, обладающей эффектом сверхпластичности при повышенных температурах [74], что позволяет значительно снизить стоимость изделий из-за устранения дорогостоящей операции механической обработки. 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, экономичным.

Метод горячего прессования наиболее актуален в производстве конструкционной керамики, обладающей эффектом сверхпластичности при повышенных температурах [135]. 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 [136].

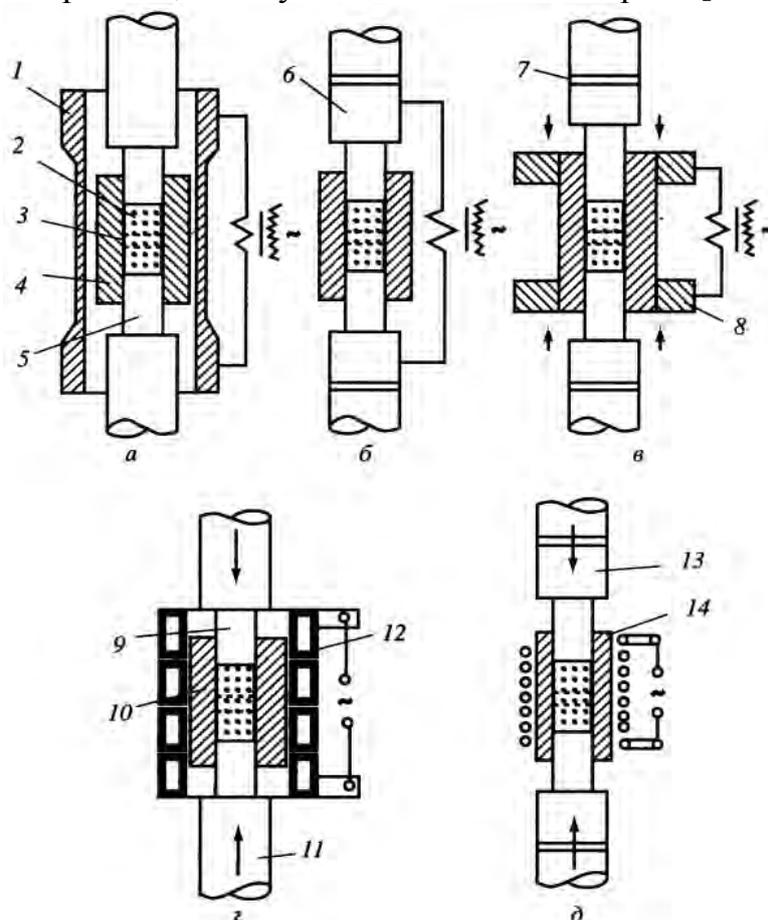


Рис. 2.2. Схема двустороннего горячего прессования в пресс-формах в сочетании со способами нагрева: а – косвенный нагрев сопротивлением; б – прямой нагрев сопротивлением при подводе тока к пуансонам; в – прямой нагрев сопротивлением при подводе тока к матрице; г – индукционный нагрев токопроводящей (графитовой) матрицы; д – индукционный нагрев порошка в нетокопроводящей пресс-форме. 1 – нагреватель, 2 – порошок, 3 – спеченное изделие, 4 – матрица, 5, 6 – пуансоны, 7 – изоляция, 8 – графитовый или медный контакт, 9 – графитовый пуансон, 10 – графитовая матрица, 11 – керамика, 12 – индуктор, 13 – керамический пуансон, 14 – керамическая матрица [16]

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

Недостатком метода является быстрый износ пресс-форм, невысокая производительность процесса. Кроме того, по данным Окадзаки [82], у керамических сегнетоэлектриков, полученных горячим прессованием,

по сравнению с обычным обжигом ухудшаются эксплуатационные свойства из-за наличия остаточных напряжений и нарушения стехиометрии. По выводам Окадзаки, после горячего прессования некоторых типов электрокерамики её прочностные и макроструктурные характеристики улучшаются, однако сегнетоэлектрические и ферромагнитные свойства ухудшаются. В [135] отмечается значительный рост зёрен в циркониевой керамике, изготовленной методом горячего прессования.

### **2.3. Изостатическое и квазиизостатическое прессование**

Широкое распространение в порошковой технологии получили методы изостатического прессования в гидро/газостатах - холодное (ХИП) [57, 137–140], и горячее (ГИП) [106–122, 138, 139, 141], квазиизостатическое [142–144].

Изостатическое прессование заключается в уплотнении порошка в условиях всестороннего сжатия. Разработано несколько видов такого формования. Одним из них является гидростатическое прессование, принципиальная схема которого приведена на рисунке 2.3.

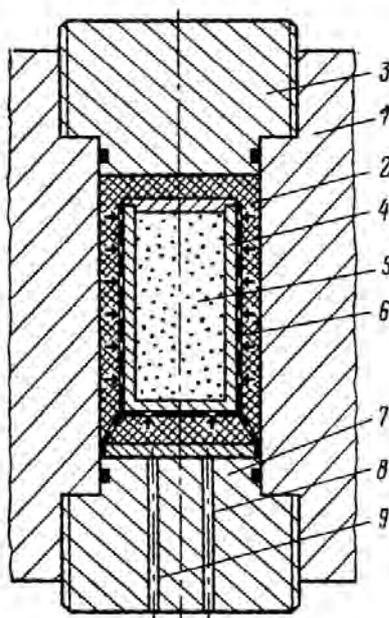


Рис. 2.3. Принципиальная схема изостатического прессования: 1 – сосуд высокого давления; 2 – жидкость высокого давления; 3 – верхний затвор; 4 – упругая форма; 5 – прессуемый порошок; 6 – перфорированная корзина; 7 – нижний затвор; 8 – подвод высокого давления; 9 – отвод жидкости

Этот метод даёт возможность изготавливать из пластичных, малопластичных и непластичных порошкообразных материалов высокопрочные

изделия, форма и размер которых не позволяют применить другие способы изготовления изделий.

Другим вариантом формования при всестороннем сжатии является прессование под действием газа (гелия, аргона и др.), которое называют газостатическим. В большинстве случаев такому прессованию подвергают не порошок, а предварительно полученную тем или иным способом заготовку.

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

Квазиизостатическое прессование отличается от изостатического прессования тем, что в нём не используется жидкость (или газ) при прессовании, вместо них используется эластичная оболочка, сжимающаяся при приложении высокого давления. 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 или внутреннюю поверхность изделия. Уплотнение порошка происходит за счёт сжатия эластичной оболочки, помещённой в закрытую жёсткую пресс-форму. Эластичный элемент при объёмной деформации передаёт приложенное давление на пресс-порошок подобно жидкости высокой вязкости (квазижидкости), давление пресса, таким образом, передаётся на всю поверхность прессуемого изделия изостатически, обеспечивая его объёмное обжатие. Благодаря этому полученные изделия имеют почти одинаковую плотность в любом сечении [142]. Однако некоторый перепад плотности в таких изделиях все-таки наблюдается от периферии к центру, и обусловлен тем, что периферийные слои уплотняются быстрее и препятствуют передаче давления прессования внутрь.

Существенными недостатками изостатического прессования являются трудоёмкость изготовления эластичных пресс-форм, невозможность его автоматизации и применения многоместной схемы прессования при массовом производстве, обеспечения заданных размеров брикетов (особенно при изготовлении прессовок сложной формы). Эти методы применяются для производства изделий относительно простой формы с их последующей механической обработкой [138].

## *2.4. Формование литъём*

К этой группе методов формования относятся литъё из водных, термопластичных шликеров или коллоидных гелей с последующим спеканием, центробежное литъё, ленточное литъё, вальцевание каландровым способом, литъё с замораживанием в тонкостенных формах [24, 120, 123, 135, 138, 141, 145].

Шликерное литъё – один из самых распространённых методов формования керамических материалов, позволяющий без применения высоких давлений получить изделия любой формы с относительно равномерным распределением свойств по объёму. 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 профиля. Затем жидкая среда отфильтровывается (отсасывается) через пористую форму либо впитывается в тело гипсовой формы, а порошковая масса плотным и равномерным слоем располагается на стенках формы и постепенно заполняет полость. После просушки форму удаляют, а полученную деталь спекают.

Несмотря на минимизацию влияния процессов трения, наложение вибрации на шликер позволяет повысить его технологические характеристики и добиться более равномерного заполнения пресс-формы. Шликерное литъё с различными режимами ультразвукового воздействия керамики из высокодисперсных порошков оксида бериллия использовали в работе [146].

В процессе шликерного литья получается ненапряжённая структура, поскольку при уплотнении порошки не испытывают нагружения и не деформируются [147].

Одной из разновидностью шликерного прессования металлических нанопорошков, полученных самораспространяющимся высокотемпературным синтезом, является способ компактирования пластифицированных порошков при температурах 120–150°C (теплое прессование) [148, 149].

Однако основным недостатком метода является трудоёмкость технологического процесса, состоящего из многостадийных операций подготовки и обработки шликеров, сушки и финишной обработки изделий.

Для химически активных нанопорошков применение пластификаторов при изготовлении шликеров связано с загрязнением органическими примесями, сохранением остаточной пористости в спечённой керамике от выгорания примесей или реагирования с ними.

## *2.5. Динамические, высокоэнергетические и импульсные методы прессования*

При динамических методах прессования уплотнение осуществляют 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 [135, 110], магнитно-импульсное [150–153], взрывное, гидродинамическое, ударное прессование [58, 106, 154–156], электроконсолидация [106] вибрационное формование (в т.ч. с органическими связками без приложения давления – Pressureless Powder Packing – PLPP) [106, 157].

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 прочности 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 (что актуально для НП): вакуумирование и отжиг при повышенных температурах. В силу импульсного характера воздействия, в компактах создаются нерелаксированные напряжения, которые требуется отжигать перед извлечением компактов из пресс-форм.

Кроме того, динамические методы формования, а также ХИП, ГИП не позволяют проводить многоместное прессование в условиях серийного производства изделий из порошковых материалов.

Для компактирования нанопорошков достаточно эффективным оказался магнитно-импульсный метод прессования, предложенный группой авторов [158]. Магнитно-импульсный метод – это одна из разновидностей динамических методов компактирования. Этот метод представляет собой 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 [4]. Применение импульсных давлений приводит к более высокой плотности прессовок по сравнению с известными данными по статическому прессованию. Это указывает на эффективное преодоление межчастичных сил при быстром движении порошковой среды. Магнитно-импульсный метод прессования позволяет частично уменьшить рост зерна в процессе компактирования за счёт резкого сокращения времени процесса и выделения дополнительной теплоты в местах контакта наночастиц вследствие быстрого проскальзывания их друг относительно друга.

Принципиальная схема одноосного магнитно-импульсного прессования показана на рисунке 2.4 [158].

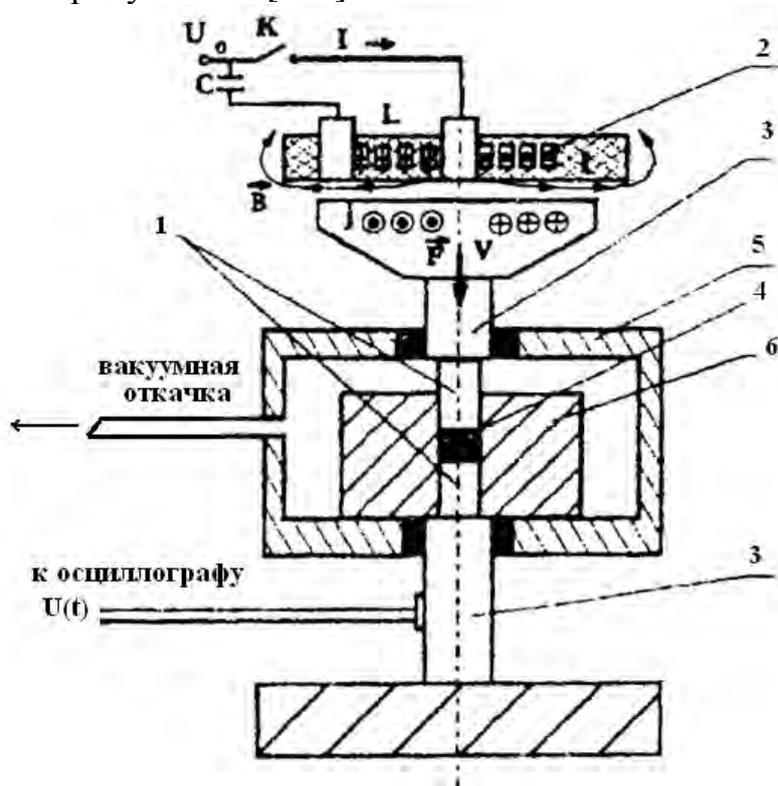


Рис. 2.4. Схема одноосного магнитно-импульсного прессования: *a* – волны сжатия, *б* – стадия выемки готового образца, *1* – индуктор, *2* – концентратор, *3* – верхний и нижний пуансоны, *4* – порошок, *5* – матрица, *6* – устройство выемки образца [158]

Индуктор *1* создаёт импульсное магнитное поле *B*. Механический импульс силы *F*, сжимающий порошок, генерируется в результате взаимодействия импульсного магнитного поля с проводящей поверхностью концентратора *2*. Концентратор приводит в действие верхний пуансон *3*, которым сжимается порошок. Перемещение концентратора основано на

использовании диамагнитного эффекта выталкивания проводника из области импульсного поля. Матрица с образцом помещается в вакуумную камеру, и все операции с порошком осуществляются в вакууме.

В отличие от стационарных методов прессования, импульсные волны сжатия сопровождаются интенсивным разогревом порошка за счёт быстрого выделения энергии при трении частиц в процессе упаковки. Если размер частиц мал ( $D \leq 0.3$  мкм), то время их прогрева диффузией тепла с поверхности оказывается заметно меньше характерной длительности импульсных волн сжатия (1–10 мкс). 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 ( $T=300\text{--}450$  °С) с целью снятия внутренних механических напряжений, после чего производится их извлечение.

Магнитно-импульсный метод прессования используется для получения изделий различной формы, причём в большинстве случаев эти изделия не требуют какой-либо механической обработки. Плотность изделий, получаемых этим методом достигает 95% от теоретической [153]. Модель динамического прессования гранулированной среды, когда внешнее воздействие существенно превышает предел текучести материала как в случае магнитно-импульсного прессования, разработана авторами публикации [159].

С использованием магнитно-импульсного прессования композитных нанопорошков на основе оксида алюминия получают прочную керамику [160].

Взрывное прессование позволяет получить качественные компакты твёрдых растворов, например, наноструктурного диоксида циркония, высокотемпературных сверхпроводников [154].

Механизм действия взрывного прессования заключается в активации частиц порошков и дополнительном их измельчении в ходе нагружения. Вследствие этого повышается дефектность кристаллической решётки реагирующих частиц, увеличивается суммарная удельная поверхность порошка и площадь контактов между 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 контейнера и его конструктивных параметров. Основными физическими факторами, влияющими на процессы прессования, является скорость взрывного нагружения и направление распространения взрывной волны. На рисунке 2.5 представлена схема прессования порошков на основе

ZrO<sub>2</sub> в цилиндрических контейнерах концентрически сходящимися ударными волнами [154].

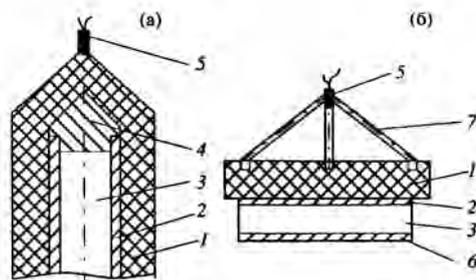


Рис. 2.5. Схемы взрывного прессования: *а* – концентрически сходящийся фронт детонации, *б* – плоский фронт: 1 – заряд взрывчатого вещества, 2 – прессующий элемент, 3 – прессуемый порошок, 4 – конический обтекатель, 5 – электродетонатор, 6 – основание, 7 – детонирующий шнур

Разработаны режимы взрывного прессования, обеспечивающие получение качественных компактов различных размеров и форм, не имевших трещин, расслоений и других микродефектов [154].

## 2.6. Ультразвуковое квазирезонансное прессование

Многообразие сфер применения ультразвука, при которых используют различные его особенности, можно условно разбить на три направления. Первое связано с получением информации посредством ультразвуковых волн, второе – с активным воздействием на вещество и третье – с обработкой и передачей сигналов [132]. При каждом конкретном применении используются колебания определённого частотного диапазона. В случае применения ультразвуковых колебаний в практике производства изделий из порошковых материалов могут использоваться все перечисленные направления. Важным вопросом является изучение влияния ультразвукового воздействия на вещество в твёрдом состоянии.

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. Равномерность распределения плотности вдоль оси прессования определяется в основном процессами пристенного трения, а способность порошка перемещаться в ортогональном оси прессования направлении определяется коэффициентом гидростатичности  $\xi$ , который, в свою очередь, зависит от пластичности частиц порош-

ка и процессов межчастичного трения. Добиться удовлетворительной равномерности распределения плотности по объёму формуемого порошкового тела можно, если исключить влияние процессов пристенного трения.

Обычно эта задача решается путём прессования с пластификаторами и связками или в условиях пластического течения при повышенных температурах, но в этих случаях необходимы стадии удаления примесных компонентов в процессе спекания и использование дополнительного оборудования и дорогих недолговечных пресс-форм для горячего прессования. Для решения проблемы разрабатываются два метода компактирования сухих поли- и нано-дисперсных порошков, позволяющих прессовать компакты сложной формы с равномерным распределением плотности по объёму: метод прессования под мощным УЗ-воздействием (УЗВ – powerful ultrasound action, PUA) и метод «коллекторного прессования».

Снизить степень негативного влияния пристенного трения без использования примесных пластификаторов возможно механическими УЗ-колебаниями формообразующих поверхностей пресс-формы достаточной интенсивности, когда в паре трения «стенка-прессовка» будет возникать периодический отрыв поверхностей, и силы трения будут действовать только в моменты их соприкосновения.

Коэффициент пристенного трения, таким образом, будет снижен пропорционально отношению периодов времени отрыва и контактирования. За счёт такого воздействия возможно также уменьшить силы трения между НЧ, что важно для повышения плотности их упаковки.

Кроме того, мощное УЗВ является способом деагломерации и механической активации наночастиц в процессе компактирования непосредственно перед спеканием.

В [113–116, 161] авторами предложен и обоснован метод сухого прессования керамических НП 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 УЗ-колебаний, подводимых к пресс-форме. Тем самым используется размерный 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 УЗВ всего объёма прессовки НП в идеальном случае предполагает монодисперсность порошка и отсутст-

вие 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. Однако практически при любой амплитуде УЗ-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 УЗ-волны через прессовку. Таким образом, эффективному квазирезонансному воздействию на разных стадиях прессования будут последовательно подвергаться все области порошкового тела.

Подробно результаты применения метода УЗ-прессования для производства наноструктурных изделий изложены в последующих главах учебника.

Для ультразвукового воздействия на керамические порошковые материалы и их компактирования с наложением УЗ-колебаний используется как стандартное оборудование (ультразвуковой генератор, преобразователи, гидравлический пресс), так и специально разработанная для этих целей ультразвуковая и прессовая оснастка, передающая усилие прессования и УЗ-колебания в зону компактирования порошка.

Для преобразования электрических колебаний в механические используют ультразвуковые преобразователи двух типов. Пьезоэлектрические преобразователи характеризуются высокой добротностью, но их применение ограничено по мощности (до 1 кВт) и необходимостью использования при больших мощностях принудительного воздушного охлаждения [162]. Использование преобразователей магнитострикционного типа с водяным охлаждением практически не ограничено по мощности [132].

Для передачи УЗ-колебаний объекту воздействия и согласования нагрузки служат акустические волноводы и согласующие устройства, основные методы расчёта и конструирования которых изложены в [163, 164]. Магнитострикционные преобразователи не позволяют получать на рабочем конце колебания высокой интенсивности (амплитуды колебательного смещения). Для повышения величины амплитуды воздействия используют УЗ-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. В каждом конкретном случае придется решать задачу акустического согласования УЗ-оборудования и оснастки, содержащей объект воздействия в зависимости от его габаритов, формы и состояния. Общие рекомендации по выполнению акустического согласования освещены в работе [165].

Для уплотнения порошкового материала в закрытых пресс-формах, в зависимости от схемы и скорости приложения нагрузки используют прессы различного типа: универсальные и специализированные гидравлические, механические и прессовое оборудование специального назначения (гидро- и газостаты) [106, 141]. Прессование осуществляют в пресс-формах, материал и размеры которых определяются уровнем давления прессования схемой приложения нагрузки, типом и состоянием порошкового материала.

Реализация метода УЗ-прессования доступна для различных вариантов сочетания серийного ультразвукового и прессового оборудования. Так в описанных ниже экспериментах по УЗ-компактированию в качестве источника электрических колебаний использовался ультразвуковой генератор УЗГ-6.3 с частотным диапазоном 16–24 кГц и максимальной выходной электрической мощностью 6,3 кВт, работающий на нагрузку индуктивного типа. Для преобразования электрических колебаний в механические применяли магнитострикционные преобразователи типа ПМС-15 с номинальным значением электрической мощности 3 кВт. Частота УЗВ определялась резонансной частотой всей колебательной системы (преобразователи – волноводы – пресс-форма с порошковым телом) и оставалась неизменной на протяжении одной серии экспериментов. Прессование порошковых материалов проводили на универсальном гидравлическом прессе WK-18 с максимальным усилием 100 тонн. В общем случае лабораторная установки для осуществления холодного статического прессования порошковых материалов с наложением УЗ-колебаний (рис. 2.6) состоит из гидравлического прессы 1, ультразвуковой пресс-формы – волновода 2 и магнитострикционных преобразователей 3. В зависимости от типа воздействия обработка порошкового материала осуществлялась с использованием специализированной оснастки различного типа.

Подведение ультразвуковых колебаний можно осуществить двумя способами. В одном из них направление колебательного смещения совпадает с осью прессования, в другом – ультразвуковые колебания направлены перпендикулярно оси прессования. Во всех случаях передача основной части энергии УЗ-колебаний порошковому телу осуществляется через границу раздела «стенка матрицы пресс-формы – боковая поверхность прессовки». Акустическая развязка колебательной системы и

деталей пресса достигается применением звукоизолирующих прокладок и соответствующим дизайном УЗ-оснастки [166].

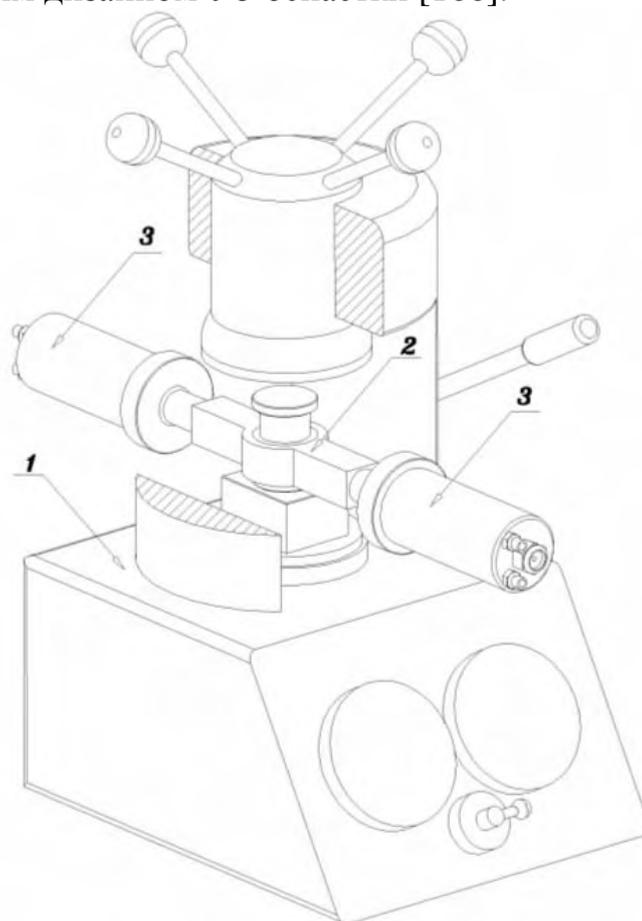


Рис. 2.6. Схема лабораторной установки для компактирования порошковых материалов с наложением ультразвуковых колебаний

Для экспериментов по осуществлению УЗВ на прессуемый материал были разработаны и изготовлены различные конструкции ультразвуковых пресс-форм, некоторые варианты исполнения которых приведены на рис. 2.7–2.10.

Для прессования изделий средних габаритов цилиндрической формы была разработана и изготовлена УЗ-пресс-форма с возможностью подсоединения двух магнитострикционных преобразователей (рис. 2.7). Матрица-волновод (1, 2) осуществляет передачу УЗ-колебаний от магнитострикционных преобразователей к прессовке. Волновод резонансной длины 1 выполнен из мягкой стали с низким значением акустического сопротивления. Для обеспечения хорошего акустического контакта матрица 2 из закаленной инструментальной стали сопрягается с волноводом 1 напряжённой посадкой. В пресс-форме осуществляется одностороннее прессование порошкового материала с радиальным подведе-

нием колебаний в зону прессования от двух синфазно работающих преобразователей.

Для ультразвукового прессования малогабаритных изделий цилиндрической формы была разработана и изготовлена ультразвуковая пресс-форма со стержневым экспоненциальным концентратором 1 (рис. 2.8). Матрица 2 сопряжена с концентратором по горячей посадке. В пресс-форме осуществлялось одноосное двухстороннее прессование порошка с радиальным подведением ультразвуковых колебаний от одного преобразователя.

Для исследований воздействия ультразвуковых колебаний, направление колебательного смещения которых совпадает с направлением прессования, была разработана [166] ультразвуковая пресс-форма с двухстержневой системой волноводов (рис. 2.9). В этой системе осуществляется преобразование радиально подведённых колебаний от двух преобразователей в колебания, колебательное смещение которых параллельно оси прессования. Зона уплотнения порошка расположена в местах максимальной амплитуды колебательного смещения на конце второго стержня – волновода.

Для УЗВ на порошковое тело в состоянии насыпной плотности может быть использована трёхстержневая колебательная система с двумя закрывающимися полостями II для загрузки порошка (рис. 2.10).

Для оценки уровня УЗВ используют параметр амплитуды колебательного смещения. В качестве датчиков амплитуды ультразвуковых колебаний используют пьезопреобразователи и индуктивные головки [167]. Однако применение первых ограничено их плохой стойкостью к мощным колебаниям, а использование вторых неэффективно в силу их высокой температурной чувствительности. Способы бесконтактного измерения амплитуды (оптические, лазерные [132, 168] достаточно дороги и пригодны только для контроля поверхностей с открытым доступом. Однако для поиска и оптимизации режимов УЗВ технологического процесса вполне достаточно контролировать и оценивать их по значению выходной электрической мощности ультразвукового генератора или даже по уровню электрического напряжения, подаваемого к преобразователю.

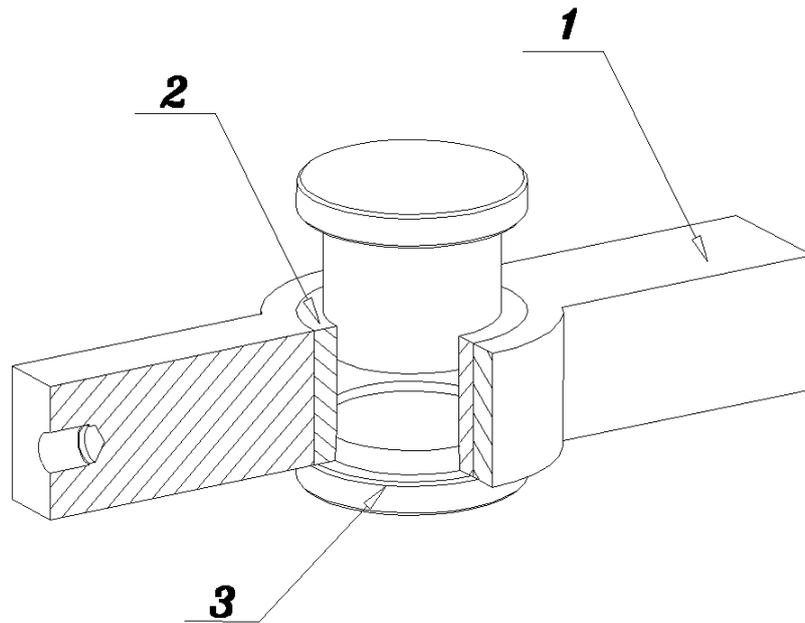


Рис. 2.7 Пресс-форма для ультразвукового компактирования изделий цилиндрической формы с большим отношением радиального к осевому размерам

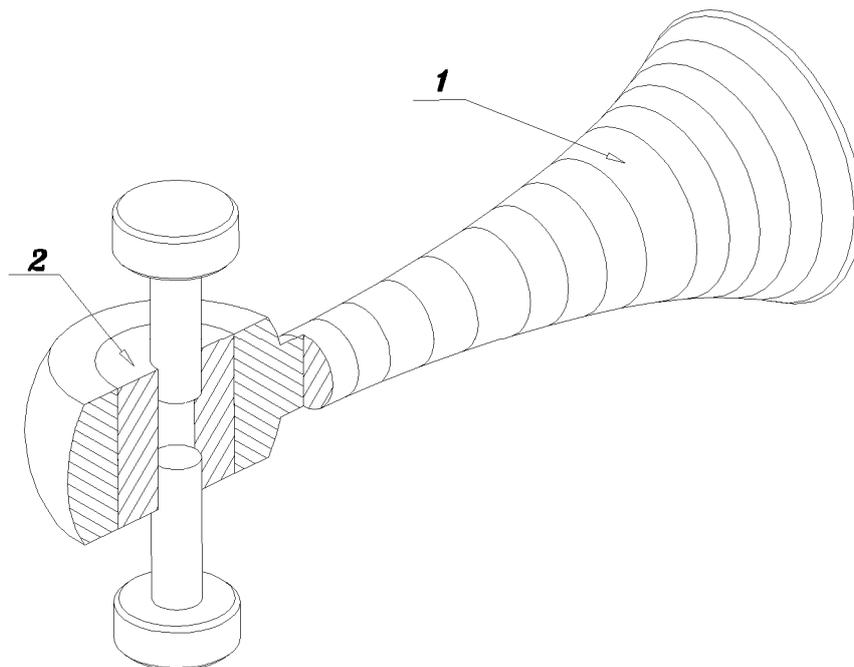


Рис. 2.8 Ультразвуковая пресс-форма с радиальным подведением колебаний через стержневой экспоненциальный концентратор

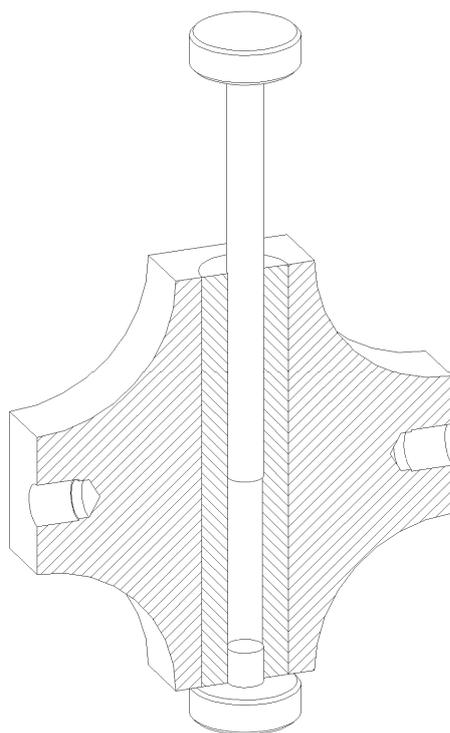


Рис. 2.9 Ультразвуковая пресс-форма для исследования влияния колебаний, направленных параллельно оси прессования

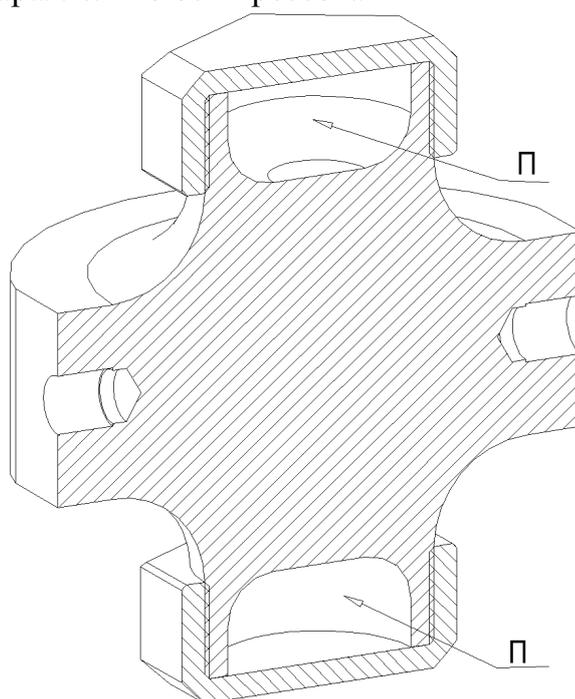


Рис. 2.10. УЗ- оснастка для активации и диспергирования сухих порошков в полости акустического стержня

Общие операции при проведении экспериментов по ультразвуковому компактированию и обработке порошков заключаются в следующем.

В экспериментах по УЗ-компактированию фиксированная навеска исследуемого порошка 4 загружается в полость матрицы 1 ультразвуковой пресс-формы. Для сохранения исходной чистоты порошков пластификаторы и смазки не применяются. Осуществляется плавная передача усилия прессования  $P$  порошковому телу 4 с одновременной передачей в зону прессования УЗ-колебаний от магнитострикционного преобразователя 6 через концентратор 5. Текущее давление оценивается по шкале манометра пресса с определённой точностью и шагом регистрации. Величина давления в поршне пресса пересчитывается в значение давления прессования. По окончании прессования производится плавное снижение давления, разборка пресс-формы и извлечение полученного компакта.

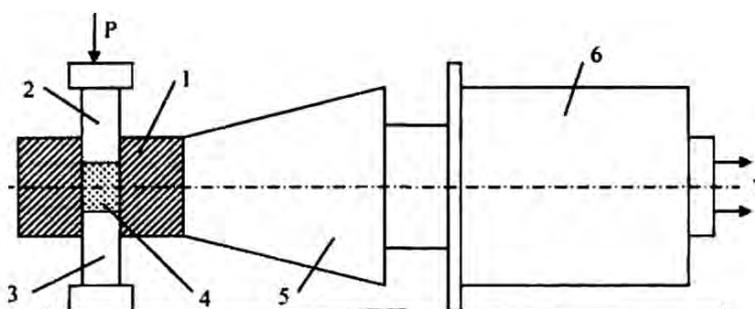


Рис. 2.11. Установка для сухого прессования порошков под УЗ-воздействием: 1 – матрица с пуансонами (2,3), 4 – порошок, 5 – УЗ-концентратор, 6 – магнитострикционный преобразователь с резонансной частотой 21 кГц, соединённый с 7 – УЗ-генератором [169]

УЗВ осуществляется на протяжении всего процесса уплотнения. Уровень УЗВ контролируется измерением электрической мощности  $W$ , подводимой к УЗ-преобразователю. Контрольные образцы прессовок ( $W=0$  кВт) изготавливаются в тех же условиях и оснастке.

Для определения оптимальных режимов УЗ-компактирования на последующих стадиях экспериментов исследуются эксплуатационные характеристики изделий. Стандартными методами определяются плотность изделия и распределение пор по размерам, зернистость, прочностные характеристики, микротвёрдость и трещиностойкость, кристаллическая структура и фазовый состав.

Ультразвуковое воздействие на прессуемые сухие порошки эффективно снижает силы внутреннего (межчастичного) трения и при оптимальной амплитуде УЗ-волны способствует равномерному уплотнению нано- и полидисперсных порошков в отсутствии каких-либо пластификаторов [116].

Кроме того, установлено, что УЗ-воздействие на стадии компактирования метастабильных нанопорошков влияет на кристаллическую структуру и фазовый состав спечённой керамики. Поэтому метод сухого компактирования нанопорошков под УЗ-воздействием перспективен для изготовления оптически прозрачной керамики поскольку позволяет исключить применение примесных пластификаторов и связок (присущих шликерному литью) при обеспечении равномерной плотности в компакте, а также позволяет влиять на кристаллическую структуру спечённой керамики, чтобы способствовать формированию материала с кубической структурой [101].

Так при получении оптически прозрачной керамики  $\text{Nd}^{3+}\text{Y}_2\text{O}_3$  наиболее прозрачными были образцы, полученные при таких оптимальных технологических режимах:

- давление прессования – 240 МПа;
- мощность УЗВ – 3 кВт;
- температура нагрева – 2000 °С;
- время выдержки – 30 часов.

Толщина образцов после спекания составила 2,6 мм, диаметр – 10 мм.

При таких технологических параметрах в указанных образцах оптически прозрачной керамики пропускание составляло 60% [101].

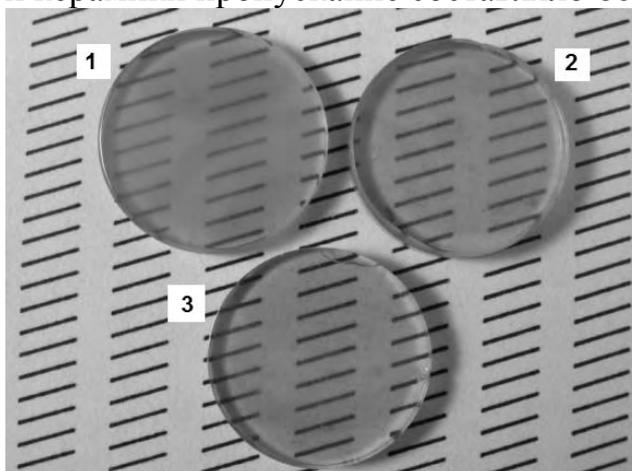


Рис. 2.12. Образцы оптически прозрачной керамики  $\text{Nd-Y}_2\text{O}_3$ : 1) – обычное прессование; 2), 3) – сухое ультразвуковое прессование [101]

Метод УЗ-прессования порошков не исключает одновременного применения других способов полезного влияния на процесс компактирования. Об эффективном использовании УЗ-воздействия в процессах шликерного литья было сказано раньше. Также эффективный способ прессования порошковых материалов, который позволяет перераспределять силы пристенного трения таким образом, что перепады плотности в порошковом теле вдоль оси прессования остаются минимальными

(коллекторное прессование), предложен и реализован совместно с УЗ-прессованием авторами [170]. На рисунке 2.13 представлены фотографии и модели керамических изделий, технология производства которых с использованием ультразвукового и коллекторного прессования были разработаны в НОИЦ «Наноматериалы и нанотехнологии» ТПУ.

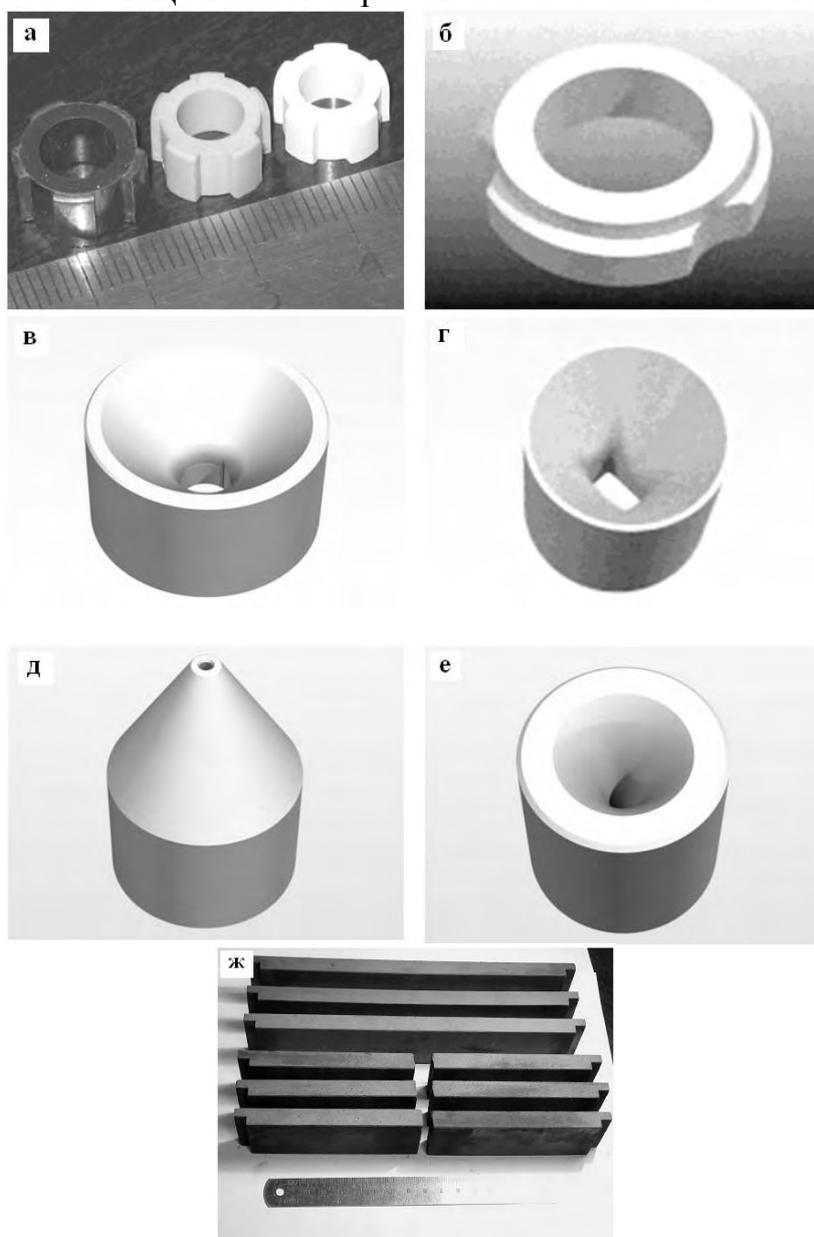


Рис. 2.13. Образцы керамических изделий, технология производства которых с использованием методов ультразвукового и коллекторного прессования разработана в ТПУ: *а* – турбинки бензонасоса (Y-TZP-нанокерамика); *б* – торцевые уплотнения для гидронасосов (Y-TZP-нанокерамика); *в* – фильера для волочения проводов (Y-TZP- нанокерамика); *г* – калибр для изолирования обмоточных проводов (Y-TZP-нанокерамика); *д* – дорн для телефонных проводов (Y-TZP- нанокерамика); *е* – матрица для наложения резиновой изоляции на кабель (Y-TZP – нанокерамика); *ж* – мишень из  $ZrB_2$ -керамики для магнетронного распыления

## ***2.7. Технологии послойного и селективного формирования объёмных наноматериалов***

Методы изготовления объёмных наноструктурных материалов можно разделить на две основные группы: перекристаллизация материала с достижением размеров зёрен нанометровых масштабов (методы «сверху-вниз» – «top-down») и консолидация объёмного материала из наночастиц (так называемые методы «снизу-вверх» – «bottom-up») [14, 44–46, 171, 172].

К первой группе методов относятся такие специфические методы, как интенсивная пластическая деформация, описанная в разделе 1, кристаллизация из аморфного состояния [173], механоактивация или механическое истирание [174].

Методы этой группы применимы для определённых классов материалов, например, имеющих достаточную пластичность для осуществления интенсивной пластической деформации (металлов, сплавов) или способных кристаллизоваться из аморфного состояния.

Ко второй группе относятся модифицированные технологии тонких плёнок и покрытий, литография с её различными модификациями и, конечно, порошковая технология, включающая операции компактирования и спекания.

В настоящее время развиваются усовершенствованные технологии лазерного спекания керамических порошков без органических добавок [175]. С помощью этих технологий получены сложные формы керамических изделий с высокой стойкостью и плотностью, сравнимой с таковой для образцов керамики, полученных обычным традиционным обжигом компактов. В сравнении с другими технологиями создания изделий произвольных форм (solid freeform fabrication (SFF)), таких, как взрывное осаждение (FDM), стереолитография (STL) селективное лазерное спекание (SLS) оказывается более перспективной технологией для создания трёхмерных керамических деталей. В этом способе трёхмерная виртуальная модель изделия, спроектированная в среде CAD программы, преобразуется в двумерные слои. Затем лазер, непосредственно управляемый персональным компьютером согласно разработанной модели, воспроизводит прототип через послойный избирательный синтез чистых керамических порошков.

Основные вопросы процесса селективного лазерного спекания могут быть разделены на три главных аспекта: 1– распыление материала до образования гомогенных слоёв с хорошо определённой толщиной; 2– «запись» соответствующей послойной информации в движении на компьютере и послойная модель среза посредством лазерного излучения, и,

наконец, после следующих друг за другом этих двух ступеней (позиций) 3 – отделение основной произведенной детали от оставшегося, не синтезированного материала. На рисунке 2.14 представлена схема экспериментальной установки, в которой робот действует в двух позициях – осаждение порционных слоёв и запись профиля (контура) детали посредством лазера в слой.

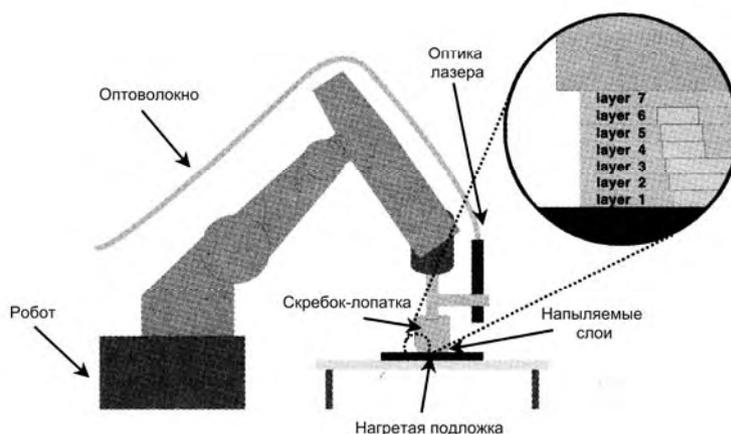


Рис. 2.14. Схема экспериментальной установки для формирования керамических изделий сложной формы посредством послойного лазерного напыления [175]

Одной из ключевых проблем в современной нанофизике остаётся разработка методов наноструктурирования, основанных на применении литографии и селективного плазменного травления. На современном этапе оптическая литография позволяет структурировать полупроводниковые структуры с характерным размером в 90 нм. Развитие оптической литографии, связанное с использованием глубокого ультрафиолета, может улучшить разрешение ещё в 2 раза. К числу перспективных методов, позволяющих проведение литографии в нанометровом диапазоне, относятся методы нанолитографии на основе сканирующей зондовой микроскопии [176].

Одной из разновидностей методов литографии является стереолитография [177], позволяющую получать сложные керамические изделия с хорошей отделкой поверхности и малой погрешностью линейных размеров без использования механической обработки. При этом физические свойства этой керамики подобны свойствам спечённых материалов, полученных классическими технологиями. Ключевая задача при применении этого метода состоит в подборе подходящих светоотверждающих

керамических систем, которые удовлетворяют многим требованиям реологического поведения и стойкости к ультрафиолету. Метод стереолитографии включает полимеризацию систем, включающих суспензию керамических частиц в фотополимере (акрилат определенной марки) при действии ультрафиолетового лазера (Ar-лазер,  $\lambda=351-364$  нм). Технологические режимы создания трёхмерной САD-компьютерной модели изготавливаемой детали, приготовления суспензии, процесса стереолитографии, используемые шаблоны и аппаратура приводятся в указанной работе.

Новый метод, предложенный для получения неуглеродных нанотрубок (НТ) или нанотубулярных форм вещества (тубуленов) или нанотрубок) это теплотный метод синтеза. Темплатный метод синтеза применяют для получения нанотубулярных композитов – многослойных НТ, содержащих слои разного химического состава. В качестве основы (матрицы) используют стабильные (обычно углеродные) нанотрубки, которые затем покрывают слоями различных металлов или соединений [178]. Темплатным синтезом получают, например, ZnS-нанотубулены и другие НТ.

Описанные методы селективного синтеза наноматериалов являются пока малопродуктивными и дорогими для массового производства изделий общетехнического назначения. Ниже будем подробно рассматривать лишь методы порошковой технологии, применяемые для создания нанокерамики. Порошковая технология является наиболее универсальным методом получения компактных наноматериалов, несмотря на необходимость применения специальных высокоэнергетических методов консолидации для подавления интенсивной рекристаллизации и образования остаточной пористости [46].

### ***2.8. Спекание в разряде плазмы (метод SPS)***

В настоящее время интенсивно развиваются электроимпульсные методы спекания порошков, их принцип заключается в совместном воздействии на порошковый материал кратковременным ( $10^{-3}-10^{-5}$  сек) мощным электрическим разрядом между двумя электродами (энергия в разряде 1–100 кДж) и механическим давлением. Материал в зоне воздействия разогревается до очень высоких температур вплоть до плазменного состояния.

При импульсном облучении плотным пучком электронов в неметаллических материалах возникают высокие плотности электронов и дырок и в макроскопически большом объёме диэлектрика может генерироваться электронно-дырочная плазма. Свойства неметаллических мате-

риалов при средних и высоких плотностях ионизации, плазмы, создаваемой электрическим разрядом, существенно изменяются. Материал в зоне воздействия разогревается до очень высоких температур (плазменное состояние).

При электроимпульсном воздействии осуществляется способ SPS (spark plasma sintering) – метод консолидации и спекания новых материалов, таких как наноструктурированные керамики [179–182], композиты [183–185].

В обзорной работе [186], отражающей достижения по применению метода SPS, обсуждаются механизмы спекания в разряде плазмы  $Al_2O_3$  и композитов SiN-  $TiB_2$  и оптимизации микроструктуры этих соединений. Используется SPS-установка, разработанная фирмой Sumitomo Coal Mining Co (Япония). Плазменный реактор для получения нанокерамик описан в работе [187].

Схематическая модель установки спекания в разряде плазмы представлена на рисунке 2.15. В аппарате для обеспечения хорошего электрического контакта устанавливается графитовый слой. Графитовая пресс-форма закрывается керамической ватой для обеспечения термической изоляции [183].

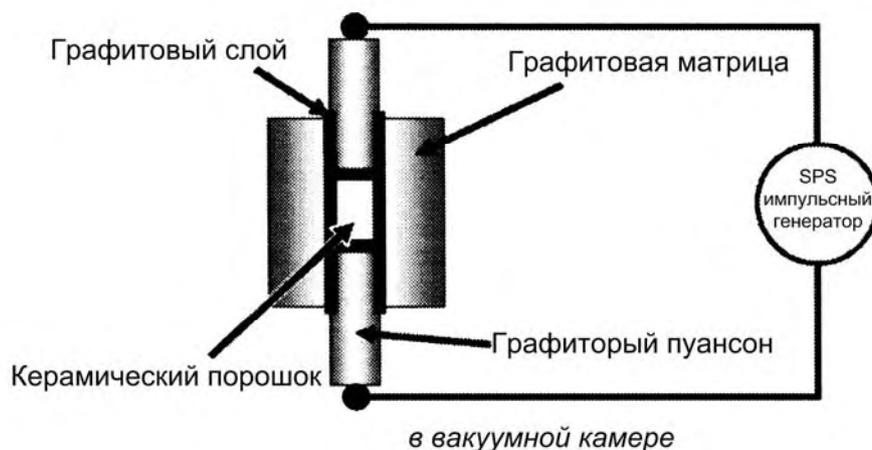


Рис. 2.15. Схематическая модель SPS аппарата [183]

В работе [180] представлены результаты по получению керамики  $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$  ( $X=0$  and  $0,2$ ) (BZT) методом SPS и конвенционным (обычным) синтезом. При обычном синтезе плотность, величина зерна и диэлектрическая проницаемость керамики увеличивается с температурой синтеза. Температурная зависимость диэлектрической постоянной расширяется резкой диэлектрической аномалией при высоких температурах. При применении SPS-синтеза керамика с относительной плотно-

стью более 96% может быть получена синтезом при 1100 °С за 5 минут в воздушной атмосфере. Рост зёрен подавлен в керамике, полученной SPS-спеканием. Средний размер зёрен был получен менее чем 1 мкм. ВЗТ керамика, полученная методом SPS и последующим отжигом при 1000°С 12 часов обнаруживает слабую температурную зависимость этой диэлектрической постоянной, которая достигала высоких номинальных значений, приближающихся к значениям при комнатной температуре. В этой керамике гистерезис в электрическом поле был меньше, чем в керамике, полученной обычным методом.

Нитрид кремния ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ) хорошо известный высоким пределом прочности, ударной вязкости, сопротивлению коррозии, низкой массой, высокой стойкостью к коррозии, способностью выдерживать высокие температуры пригоден для многих технологических целей и применений. Этот материал был синтезирован до высокой плотности SPS-спеканием очень быстро. Метод SPS подобен обычному методу горячего прессования, в котором также используется графитовая пресс-форма, но нагрев производится постоянным током от 4 до 8 кА. В SPS-методе смесь порошков помещается в цилиндрическую графитовую пресс-форму диаметром 40 мм и компактируется с одновременным синтезом в SPS-установке, в атмосфере вакуума при действии импульсных электрических полей. В работе [181] проведено сравнительное изучение порошков  $\text{Si}_3\text{N}_4$ , приготовленных этими методами: SPS и горячим прессованием. Выявлено, что механические свойства нитрида кремния, синтезированного SPS-методом при 1500°С, лучше, чем в таких образцах, синтезированных обычным спеканием при 1700°С: микротвёрдость достигала значений 15,72 ГПа, сопротивление изгибу 716,46 МПа и трещиностойкость  $7,03\text{МПа}\cdot\text{м}^{1/2}$ . Такие значения могут быть достигнуты, если зёрна керамики, синтезированной SPS-методом, мельче и гомогенность выше. Установка для SPS-спекания произведена фирмой Sumitomo Coal Mining Co (Япония).

В работе [184] представлены результаты по получению нанокompозитов  $\text{Al}_2\text{O}_3/6\text{vol.}\%\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/9\text{vol}\%\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3/14\text{vol}\%\text{Nd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$  методом SPS. Результаты подтверждают, что указанным методом, консолидация материала проходит очень быстро и до высоких относительных плотностей, и совершенной микроструктуры.

Уникальная особенность SPS-метода определяется 5-ю факторами это – разряд плазмы, механическое воздействие плазмы (удар плазмы), электрическое поле, электрический ток, быстрое нагревание. Спекание в разряде плазмы при быстром нагревании приводит к формированию наноразмерных кристаллов консолидируемого порошка. Существенное влияние на процесс спекания и свойства получаемых материалов оказы-

вают скорость ввода электромагнитного поля в порошковый материал, пространственное распределение вводимой энергии в течение процесса спекания, характер и величина механического давления, создаваемого разрядом, в процессе электроимпульсного спекания. Однако физические процессы в контактных зонах характеризуются высокой пространственной неоднородностью и нестационарностью во времени.

Достоинствами данной технологии являются экологическая чистота, высокая экономичность, проведение технологического процесса без создания вакуума или инертной атмосферы.

Электроимпульсные методы консолидации наноразмерных порошков модернизированы в Японии, и на эти устройства и методы получены патенты. Методом SPS получены композиты  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  (8,8  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ),  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ , углерод и другие соединения [179].

Однако, по некоторым данным, например, [188] керамика  $\text{ZrO}_2+8\text{мол.}\% \text{Y}_2\text{O}_3$ , спеченная в искровой плазме, состоящая из субмикронных зерен, показала ухудшение значения электропроводности по сравнению с керамикой, полученной обычным спеканием. Анализ механизмов протекания этих процессов показал их связь с изменением структуры керамических образцов.

### **Глава 3. Характеристики компактирования порошков**

На протяжении многих лет установление зависимости между приложенным давлением прессования и показателями уплотнения порошкового тела является одним из важнейших вопросов технологии и теории прессования [57]. Дальнейшее развитие теории формования порошков, происшедшее под влиянием современных методов обработки материалов давлением, несколько видоизменило и обобщило формулировку основного вопроса теории прессования. Требуется установить связь между величиной внешних приложенных нагрузок, схемой их приложения, кинематическими особенностями движения пресс-элементов и величиной средней по объёму плотности и её распределением по объёму изделия. Тем не менее, поскольку прессование в закрытых пресс-формах по-прежнему остаётся одним из основных этапов существующих методов формования, вопрос о связи плотность – давление остаётся в сфере внимания многих исследователей.

В данной главе анализируются граничные условия процесса уплотнения порошкового тела. Предлагается безразмерная однопараметрическая форма логарифмического уравнения прессования, выводится выражение для распределения плотности вдоль оси прессования, которое позволяет однозначно интерпретировать физический смысл коэффициентов, входящих в предложенное уравнение прессования. Разрабатывается методика выявления вкладов упругой и пластической составляющих в процесс уплотнения порошкового тела.

Это позволяет вывести аналитические выражения для определения зависимостей от давления прессования и плотности порошкового тела его важнейших параметров: скорости звука; упругих модулей; коэффициентов межчастичного, пристенного трения, бокового давления, упругого последствия в различных направлениях. Описываются параметры межчастичных связей в процессе нагружения порошкового тела, предлагаются аналитические условия, характеризующие эффективность ультразвукового воздействия при компактировании порошков.

#### ***3.1. Оценка этапов и граничных условий процесса уплотнения порошков***

Теоретические модели, приводящие к любой форме уравнения прессования, основаны на определённой идеализации процесса прессования. Константы, входящие в эти уравнения, отражают влияние ограниченного числа параметров. Поскольку процесс уплотнения является весьма сложным, его протекание определяется многими факторами. При ис-

пользовании почти всех существующих зависимостей «плотность-давление» предусмотрено специальное экспериментальное определение параметров, входящих в них. Поэтому все подобного рода зависимости следует рассматривать как различные аналитические аппроксимации экспериментальных данных.

В литературе по данному вопросу приведено множество моделей поведения порошкового тела под действием внешней нагрузки [57, 71, 121], выработанных исходя из различных представлений о механизмах процесса уплотнения. Большинство исследователей условно разделяют процесс уплотнения на последовательные стадии (обычно три стадии), в каждой из которых преобладает свой механизм формоизменения прессовки [55, 57, 75, 122, 172]. Первая стадия характеризуется наиболее интенсивным уплотнением частиц порошка и наиболее благоприятной их упаковкой за счет «разрушения арок и мостиков» и свободного перераспределения частиц. На протяжении второй стадии уплотнение порошка замедляется, сопротивление сжатию растёт. Третья стадия начинается с момента достижения предела прочности частиц и их агломератов. Однако авторами подразумевается, что указанные стадии в реальных процессах уплотнения перекрывают друг друга [57, 122].

Следует заметить, что для жёстких тонкодисперсных порошков с низкой влажностью разбиение кривой уплотнения на «характерные участки» представляется в значительной мере условным. По-видимому попытки разделить процесс прессования на дискретные участки объясняются простотой аналитического описания и недостаточным набором экспериментальных данных [75] или плохим качеством изготовления пресс-форм, когда проникновение в зазор между пуансоном и матрицей частиц грубодисперсного жёсткого порошка на начальных этапах уплотнения приводит к неконтролируемым скачкообразным затратам усилия прессования на процессы не связанные с формованием. Немонотонное поведение кривой уплотнения может быть связано также с выдавливанием жидкости при формовании грубодисперсных порошков с большим содержанием связки. В то же время несомненным остаётся факт наличия в общем процессе формоизменения порошкового тела нескольких процессов, которые определяются различными физическими явлениями.

Попытка выявить вклад отдельных процессов в общую картину была предпринята Купером и Итоном [55]. Авторы рассматривают процесс общего снижения удельного объёма прессовки как суперпозицию независимых процессов заполнения мелких и крупных пор с соответствующими весовыми коэффициентами, зависящими от статистической вероятности каждого процесса. В качестве уравнения аппроксимации авто-

рами была выбрана видоизменённая форма экспоненциального уравнения прессования Баландина [124] – Сапожникова [189], а статистические параметры процессов заполнения пор определяли микроскопическими исследованиями изломов прессовок. Полученное уравнение удовлетворительно согласуется с экспериментальными данными. Однако разделение эффектов заполнения мелких и крупных пор не отражает в полной мере поведение реального порошкового тела под воздействием прессующего усилия, поскольку процесс заполнения пор частицами напрямую зависит от текущей пористости прессовки, то есть от величины искомого и переменного параметра.

Также в теоретических положениях, лежащих в основе вывода некоторых уравнений прессования, присутствует до сих пор не разрешённое противоречие в определении граничных условий. Авторы исходят из реальных возможностей прессового оборудования и нормальных условий процесса компактирования [71, 189, 190]. Поэтому считается, что плотность порошкового материала равна насыпной плотности при нулевом давлении прессования и асимптотически приближается к значению критической плотности при неограниченно возрастающем давлении.

Однако для применения уравнений прессования в аналитических целях более корректными представляются другие граничные условия. При отсутствии всяческих сил, воздействующих на материал, его плотность должна равняться нулю, а при неограниченно возрастающем давлении текущая плотность материала должна неограниченно увеличиваться, несмотря на то, что таких давлений при нормальных условиях достичь невозможно. Исходя из этих положений, представляется нецелесообразным использовать в качестве параметра отклика величину пористости порошкового материала в её общепринятом понимании (наличие пустот между частицами твёрдой фазы), поскольку при неограниченном возрастании давления прессования величина пористости стремиться к нулю, в то время как плотность может неограниченно возрастать.

Для выявления параметров оптимизации режимов прессования необходимо проанализировать поведение порошкового тела в напряжённо-деформированном состоянии на протяжении всего процесса уплотнения. При этом все рассуждения должны основываться на гипотезе о сплошности порошкового тела. Это означает, что любой сколь угодно малый объём пространства порошкового тела содержит рассматриваемое вещество. Внешние механические воздействия на тело сводятся к массовым и поверхностным силам. Массовые силы действуют на элемент объёма порошкового тела, а поверхностные – на поверхность, ограничивающую прессовку.

Таким образом, все дальнейшие исследования процессов сухого уплотнения порошков целесообразно проводить без разбиения общего процесса на этапы и с учётом сформулированных граничных условий. При этом следует обратить внимание на зависимости диаграммы «плотность – давление» (кривая уплотнения) от реологических свойств порошкового тела и его частиц, их формы, размеров, гранулометрического состава, параметров межчастичных взаимодействий и кинематических особенностей движения элементов пресс-инструмента.

### ***3.2. Распределение давления вдоль оси прессования***

Исследование реакции на уплотняющие усилия системы твёрдых частиц, особенно порошков, важно для широкого круга процессов. Примером таких процессов могут служить гранулирование фармакологических препаратов, прессование в керамической промышленности, брикетирование твёрдого органического топлива, производство тепловыделяющих, поглощающих и замедляющих элементов ядерной энергетики, порошковая металлургия.

Первая научная работа, посвящённая уплотнению сыпучих материалов, опубликована Волластоном в 1829 году [191]. При первичном анализе процессов уплотнения возникло много трудностей. Осложнения в основном связаны с тем, что свойства сыпучих материалов постоянно изменяются в процессе уплотнения, и поле напряжений может быть получено в принципе только для предельных случаев: в начальной стадии движения или в процессе установившегося движения, когда силы трения порошкового материала о стенки внешней оболочки проявляются в полной мере. При уплотнении порошков эти условия, как правило, не выполняются.

В 1895 году Янсен, анализируя баланс сил в бесконечно малом выделенном элементе, получил простое уравнение для определения давления на дне цилиндрического бункера с сыпучим материалом [192]. Это уравнение непригодно для описания поведения порошков, находящихся в закрытом объёме под давлением, значительно превышающем давление выше лежащих слоёв. Однако, с использованием уравнения баланса сил, подобно тому, как это сделал Янсен, более поздние исследователи [124] получили вполне адекватные экспериментальным данным уравнения распределения средних в горизонтальном сечении напряжений по высоте порошкового тела в закрытой пресс-форме. Дифференцирование уравнения баланса сил проводилось, исходя из предположения о постоянстве произведения коэффициента пристенного трения  $f$  на отношение

величин радиальных напряжений к осевым  $\xi$ . Последнее было установлено экспериментально [58, 193].

В 1937 году Г.И.Покровский, в исследованиях по физике грунтов использовал уравнение распределения давлений по высоте сыпучего материала в приемлемой для описания процессов, проходящих при уплотнении порошков, форме [194]. В 1938 году П.П.Баландин применил это уравнение для анализа распределения вертикального давления в цилиндрических прессовках, подвергаемых одностороннему сжатию в пресс-форме [124].

$$P(h) = P_0 \cdot \exp\left(-2 \cdot \xi \cdot f \cdot \frac{h}{R}\right) \quad (3.1)$$

Или в общей форме для прессовок любого сечения без переходов по высоте с площадью боковой поверхности  $S_6$  и гидравлической площадью  $S_0$ .

$$P(h) = P_0 \cdot \exp\left(-\xi \cdot f \cdot \frac{S_6}{S_0}\right) \quad (3.2)$$

В дальнейшем различными способами были получены аналогичные уравнения с незначительными изменениями в коэффициентах и их физической интерпретации, а также для прессовок различной геометрической формы.

Основными следствиями, вытекающими из уравнения (3.2), являются следующие:

- при отсутствии внешнего трения любой сжимаемый материал, независимо от расхода энергии на его уплотнение или создание напряженного состояния, полностью передает усилие сжатия от слоя к слою;
- величина относительного перепада давления по высоте прессовки не зависит от величины давления прессования, а определяется величиной отношения площади боковой поверхности прессовки к её гидравлической площади (площади проекции прессующей поверхности на плоскость, перпендикулярную оси прессования).

### **3.3. Оптимизация уравнения прессования**

Общее число уравнений прессования, предложенных различными авторами для разных типов порошков, исчисляется многими десятками. При проведении анализа процессов прессования удобно располагать математическими выражениями, раскрывающими функциональные зависимости между давлением и плотностью прессовок. Эта зависимость может быть выражена в явном и неявном виде. Процесс прессования можно характеризовать зависимостью между давлением прессования и

такими параметрами как относительная плотность, коэффициент пористости, относительный объём, плотность и весовой объём. Некоторые авторы используют не показатель плотности, а величину коэффициента сжатия [195].

Объёмное напряжённое состояние компактируемого материала на произвольной площадке можно оценивать с помощью круга напряжений (круга Мора). В общем случае напряжённого состояния при произвольной ориентации элементарного параллелепипеда, выделенного в окрестности нагружённого тела, на его гранях действуют шесть независимых компонентов тензора напряжений ( $\sigma$ ,  $\tau$ ), нормальных и касательных [196]. Построение круга Мора по известным и рассчитанным значениям нормальных и касательных напряжений даёт возможность определять все изменения этих величин и главные напряжения. По кругу Мора определяют сочетания нормальных и касательных напряжений на площадках тела, которые вызывают в компактируемом теле предельное напряжённое состояние. Например, для трёхосного напряжённого состояния по диаграмме (кругу) Мора определяют среднее напряжение. Диаграмма Мора даёт наглядное представление об изменении напряжений в сечениях, проходящих через одну и ту же точку [195].

Попытки классификации уравнений, предложенных в этой области, привели к выводу, что многие уравнения, полученные разными авторами, могут быть сведены к одним и тем же формам зависимости [195]. В связи с этим приходится признать, что аналитически полученные уравнения не имеют реальных преимуществ перед эмпирическими, а наличие полностью универсального уравнения прессования не является настоящей необходимостью. Достаточно чтобы его «универсальность» заключалась в приемлемой достоверности аппроксимации экспериментальных данных уплотнения большинства порошковых материалов со значительно отличающимися свойствами. Однако в качестве критической оценки ряд исследователей (зачастую необоснованно) высказывают то, что эмпирические и аналитические уравнения с достаточной степенью точности описывают процесс уплотнения лишь тех порошков и при тех условиях прессования, для которых они были получены. Проверка применимости уравнения прессования на различных порошках связана с проведением трудоёмких экспериментов, а до недавнего времени – с кропотливыми расчётами. Поэтому авторы уравнений прессования успешно использовали их для экспериментального изучения ограниченного количества порошковых материалов и условий их прессования. Однако это не означает, что данные уравнения не могут быть также успешно использованы для других материалов и условий.

При изучении влияния технологических факторов в процессе компактирования порошковых материалов методом одноосного статического прессования в закрытых пресс-формах успешно используются различные уравнения прессования. Эти уравнения, как правило, являются аппроксимацией экспериментально полученных зависимостей какого-либо показателя качества прессовки (обычно – это пористость, относительная плотность или прочность) от технологического фактора воздействия на неё (обычно – давление прессования). Широко распространены уравнения прессования логарифмического, степенного и экспоненциального вида. Постоянные коэффициенты в этих уравнениях определяют те или иные свойства и состояние уплотняемого порошкового тела, схему и условия прессования и должны нести соответствующий физический смысл.

Однако следует понимать, что каким бы сложным и теоретически обоснованным ни было уравнение прессования, само по себе оно не может быть моделью уплотнения порошков, а является только частью математической составляющей этой модели, позволяющей соотнести её положения и выводы с реальной практикой получения изделий из порошковых материалов. В этой связи основным критерием применимости уравнения прессования является его подтверждённая экспериментом достоверность.

С целью упрощения уравнения, авторы обычно сводят количество постоянных коэффициентов к двум – трём. Одни из коэффициентов связаны с определённой физической характеристикой порошкового тела в конкретном его состоянии, а другие отражают меру сопротивления воздействию или подверженности изменению состояния порошкового тела. Последние несут информацию о степени влияния технологических факторов на процесс уплотнения и могут быть использованы для оценки его эффективности.

Некоторые эмпирические и полуэмпирические уравнения, связывающие давление прессования с плотностью прессовок приведены в таблице 3.1 [195].

Таблица 3.1.

## Уравнения прессования

Уравнения	Обозначение	Автор
$\Pi = A - B \lg P$  $B = (\Pi_1 - \Pi_2) / \lg(P_1/P_2),$ $A = \Pi_1 + \lg P_1 / \lg(P_2/P_1) \cdot (\Pi_1 - \Pi_2)$	$\Pi$ – истинная пористость прессовки %; $A$ и $B$ постоянные, определяющиеся из двух экспериментов, проводимых при разных давлениях $P_1, P_2$ $\Pi_1$ и $\Pi_2$ значения Контактной площади, соответствующие давлениям $P_1, P_2$ .	А.С. Бережной
$\lg P = -L(\beta - 1) + \lg P_{\max};$ $\lg P = -m \lg \beta + \lg P_{\max};$ $\lg P = m \lg \vartheta + \lg P_{\max}$	$P$ – приложенное давление; $P_{\max}$ – давление, обеспечивающее получение беспористой прессовки, $L$ и $m$ – постоянные, учитывающие природу прессуемого материала; $\beta$ и $\vartheta$ соответственно относительный объём и относительная плотность прессовки	М.Ю. Бальшин
$P = A \lg(\Pi_0 + \Pi_p)$	$P$ – давление прессования; $A$ – площадь контакта; $\Pi_0$ – экстраполированное значение для объёма пор при $P=0$ ; $\Pi_p$ – объём пор при давлении прессования, равном $P$	К. Конопицкий
$K = d\vartheta / dP = K_0 e^{-\alpha P}$	$K_0$ – начальный коэффициент прессования (при $P=0$ ); $\alpha$ – коэффициент потери сжимаемости, характеризующий уменьшение $K$ при возрастании $P$ на единицу	Н.Ф. Кунин, Б.Д. Юрченко
$P = P_k (\vartheta^n - \vartheta_0^n) / (1 - \vartheta_0^n) =$ $P_k (\beta^n - \beta_0^n) / (\beta^n (\beta_0^n - 1))$	$n$ – показатель, зависящий от всех факторов прессования, $\vartheta_0$ – относительная плотность засыпки порошка	Г.М. Жданович

Большинству уравнений прессования присущи, как правило, определённые схожие недостатки, связанные с невозможностью соблюдения граничных условий, необходимостью экспериментального определения постоянных коэффициентов и трудностями в их физической интерпретации. Затруднения в интерпретации связаны с тем, что в большинстве предложенных уравнений параметры воздействия (давление) и отклика (прочность, плотность, объём, высота) входят в абсолютном виде с размерностью, зависящей от выбранной системы единиц измерений [71, 124, 125, 190]. Тем не менее, будучи найденными для конкретного материала, схемы и условий прессования, некоторые из этих уравнений широко и с успехом применяются в практике производства порошковых изделий. Наиболее применимыми считаются уравнение Бережного [125, 126], выведенное им на основе уравнения Покровского [194] его обобщённая форма, предложенная Кайнарским [197], логарифмическая форма уравнения Бальшина [71], представляющая собой видоизменённую форму уравнения Бережного.

Проанализируем указанные недостатки и возможные пути их устранения применительно к уравнению Бережного в его изначальном виде [125].

$$P = A - B \cdot \lg P \quad (3.3)$$

$P$  – пористость в процентах;  $P$  – давление прессования в кгс/см<sup>2</sup>;  $A$ ,  $B$  – константы, определяемые свойствами данного порошка.

Прежде всего, обращает на себя внимание наличие размерной величины под знаком логарифма. Это вполне допустимо для применения уравнения непосредственно в практике прессования, но не оправдано для использования в аналитических целях. Кроме того, уравнения, содержащие десятичный логарифм, неудобно дифференцировать (возникает дополнительный коэффициент  $\lg(e)$ ).

Постоянные коэффициенты в уравнении (3.1) должны нести определённый физический смысл, используя который можно было бы применить к уравнению какое-либо граничное условие. Константа  $A$  определяется, как пористость прессовки при давлении прессования равном единице. Поэтому величина константы зависит от единиц измерения давления прессования. Поскольку обычно в качестве единиц измерения давления применяются МПа и кгс/см<sup>2</sup>, то приходится интерпретировать физический смысл константы  $A$ , как пористость порошкового тела, полученного при низких значениях давления прессования ( $A = P(P=1 \text{ МПа})$  или  $A = P(P=1 \text{ кгс/см}^2)$ ). Сам А.С.Бережной считал, что значение константы близко к пористости исходного порошка, когда порошковое тело находится под действием только капиллярных сил и давления выше лежащего слоя [126], то есть сил, несравнимых с силами, которые испы-

тывает прессовка при формировании реальных изделий. Таким образом, физический смысл константы  $A$  остаётся формальным, объективно не связанным ни с каким-либо свойством прессовки, ни с рассматриваемым процессом.

Величина константы  $B$  не зависит от размерности давления, отражает меру уплотняемости порошкового тела и, таким образом, может служить показателем влияния того или иного технологического фактора на процесс прессования. Замечена определённая связь между константами  $A$  и  $B$  [126]. При изменении какого-либо технологического фактора или при переходе от одного материала порошкового тела к другому наблюдается их параллельное увеличение или уменьшение. Величина отношения  $A/B$  характеризует совокупность факторов, затрудняющих уплотнение.

Невозможность соблюдения граничных условий в уравнении прессования Бережного при низких давлениях определяется тем, что любое порошковое тело на любой стадии уплотнения характеризуется равновесным, в той или иной степени связанным состоянием. В этом состоянии в некотором диапазоне изменения величин внешнего механического воздействия порошковое тело ведёт себя в большей мере, как абсолютно связное (цельное), то есть обладает постоянными упругими свойствами [198]. На начальной стадии прессования под действием небольшой внешней нагрузки, величина которой меньше некоторого уровня, порошковое тело изменяет свои размеры пропорционально возрастающему напряжению с постоянным коэффициентом пропорциональности. Наличие почти горизонтального линейного участка кривой уплотнения при малых давлениях прессования неоднократно описывалось различными авторами [57, 66]. Особенно заметен этот участок на кривых уплотнения трудноуплотняемых, жёстких порошков. Таким образом, уравнение вида (3.1) не может описать процесс уплотнения при усилиях прессования, предшествующих величине усилия, необходимого для преодоления описанного состояния. Кроме того, близость величины этого усилия к усилию, при котором давление прессования равно единице, также не позволяет однозначно трактовать физический смысл константы  $A$ .

Невозможность соблюдения граничных условий в области высоких давлений прессования [57] объясняется тем, что эти условия просто не определены ни одним из параметров уравнения Бережного. Поведение его функциональной зависимости в области критических давлений (давление, необходимое для достижения беспористого состояния [58]) определяется только константой  $B$  (то есть экспериментальными данными, полученными в областях далёких от критических). В практике

прессования при производстве спекаемых в дальнейшем изделий, в большинстве случаев достижение критического давления и критической плотности не требуется, так как параметры качества конечных изделий (особенно из сильно агломерированных НП [147]) не всегда коррелируют с величиной плотности прессовок. Более того, для сильно агломерированных или тонкодисперсных порошков часто наблюдается обратная закономерность [199], согласно которой прессовки с большей пористостью спекаются до более плотного состояния.

Исходя из вышеизложенного, можно заключить, что рассматриваемое уравнение прессования при его дальнейшем использовании для аналитического исследования и описания процессов уплотнения порошков в закрытых пресс-формах и степени влияния дополнительных технологических факторов на этот процесс требует конкретизации физического смысла коэффициентов и использования безразмерных величин.

Современные требования к порошковым изделиям существенно увеличили разнообразие порошковых материалов, сместили их свойства к более жёстким и тонкодисперсным составам и заставляют отказываться от применения пластификаторов. С одной стороны это сделало процесс прессования более предсказуемым и сократило количество требующих учёта посторонних факторов. Но с другой стороны, эффективная переработка в едином производстве большого количества порошков с различными свойствами требует использования единой методики оценки их поведения при уплотнении. В такой ситуации основным критерием применимости той или иной формы уравнения является не его освоенность в практике прессования традиционных порошков, и даже не полнота его теоретической обоснованности, а исключительно достоверность аппроксимации экспериментальных данных уплотнения различных порошковых материалов при минимальном влиянии посторонних факторов.

Исходя из представленных рассуждений можно заключить, что для практических и аналитических целей наиболее эффективно применение относительно простых уравнений прессования, использующих единственную функциональную зависимость. Сформулируем основные требования, которые следует предъявить к таким уравнениям.

Уравнение должно аппроксимировать экспериментальные данные уплотнения большинства различных порошковых материалов в актуальном диапазоне давлений прессования с достаточной (не менее 90 %) достоверностью аппроксимации. При этом уравнение должно быть простым для практического применения и аналитических преобразований и содержать не более двух независимых друг от друга постоянных коэф-

фициентов с определённым физическим смыслом. В качестве зависимой переменной целесообразно использовать плотность порошкового тела; независимой переменной – давление прессования. Значение плотности должно быть нормированным на теоретическую плотность порошкового материала, а текущее значение давления должно быть нормированным на давление, при котором прессовка имеет теоретическое или другое характерное значение плотности. В этом случае исчезает проблема согласования размерностей левой и правой частей уравнения прессования.

Воспользуемся уравнением прессования по Бережному, приняв в качестве искомого параметра плотность прессовки, а в качестве параметра воздействия давление прессования. Используем натуральный логарифм вместо десятичного и будем оперировать только безразмерными величинами, то есть величинами относительной плотности и относительного давления прессования.

$$\rho = b \cdot \ln P + a \quad (3.4)$$

$\rho$  – плотность прессовки, отнесённая к теоретической плотности материала прессовки (относительная плотность в долях единицы);  $P = P_{\text{пр}}/P_{\text{кр}}$  – относительное давление прессования, величина которого равна отношению давления прессования к давлению, при котором достигается теоретическая плотность (к критическому давлению).

В этом уравнении физический смысл константы  $a$  определяется, как относительная плотность прессовки при значении  $P=1$ , то есть при давлении прессования равном критическому ( $P_{\text{пр}}=P_{\text{кр}}$ ). По определению константа  $a$  равна относительной теоретической плотности компактируемого материала с учётом всех химически и физически входящих в него компонентов:  $a = \rho_{\text{теор}} = 1$ .

В данном случае величина критического давления, при котором достигается теоретическая плотность прессовки, в какой-то мере условна, поскольку является практически недостижимой в традиционной схеме холодного статического прессования большинства порошков керамического состава. Тем не менее, эта величина определяется конкретным набором экспериментальных данных при их экстраполяции, а понятие «критическое давление» уже давно закрепилось в соответствующих исследованиях и литературе по компактированию порошковых материалов [57, 71, 121]. Величина критического давления, кроме определения одного из граничных условий, может служить и показателем эффективности дополнительных воздействий на условия прессования порошков одинакового состава по сравнению с обычными условиями.

Таким образом, уравнение (3.4) можно записать в упрощённом виде:

$$\rho = b \cdot \ln P + 1 \quad (3.5)$$

или при переходе к пористости

$$\theta = -b \cdot \ln P \quad (3.6)$$

где  $\theta$  – относительная пористость порошкового тела в долях единицы при величине относительного давления прессования  $P$ .

Как видно, форма последнего уравнения выгодно отличается от формы уравнения вида (3.3) наличием одного, зависящего только от условий компактирования коэффициента, и безразмерной величиной под знаком натурального логарифма.

Физический смысл константы  $b$  остаётся прежним (характеризует меру уплотняемости порошкового тела под воздействием давления прессования). Действительно, после дифференцирования уравнения (3.5) получим:

$$d\rho/dP = b/P \quad \text{или} \quad b = (\rho - 1)/\ln P = -\theta/\ln P \quad (3.7)$$

Таким образом, чем величина коэффициента  $b$  больше, тем интенсивнее уплотняется прессовка при одном и том же уровне давления и соотношения геометрических размеров.

Попытаемся раскрыть механизм влияния коэффициентов модифицированного уравнения на основе анализа перепада плотности прессовки по её высоте.

Для оценки перепада относительной плотности по высоте прессовки воспользуемся выражением (3.5) и формулой Г. И. Покровского [194], выражающей потери давления прессования на некотором расстоянии от прессующего пуансона.

$$P_h = P_0 \cdot \exp\left(-2 \cdot \xi \cdot f \cdot \frac{h}{R}\right) \quad (3.8)$$

или

$$\ln\left(\frac{P_0}{P_h}\right) = 2 \cdot \xi \cdot f \cdot \frac{h}{R} \quad (3.9)$$

где  $P_h$  – осевое давление в порошковом теле на расстоянии  $h$  от прессующего пуансона;  $P_0$  – осевое давление непосредственно у прессующего пуансона;  $\xi$  – коэффициент бокового давления;  $f$  – коэффициент пристенного (внешнего) трения;  $R$  – гидравлический радиус прессовки.

Для перепада плотности по высоте прессовки  $h$  из (3.5) получим:

$$\Delta\rho = \rho_0 - \rho_h = b \cdot (\ln P_0 - \ln P_h) = b \cdot \ln \frac{P_0}{P_h} \quad (3.10)$$

где  $\rho_0$  – относительная плотность прессовки у прессующего пуансона;  $\rho_h$  – относительная плотность прессовки на расстоянии  $h$  от прессующего пуансона.

Тогда с учётом выражения (3.9):

$$\Delta\rho = 2 \cdot b \cdot \xi \cdot f \cdot \frac{h}{R} \quad (3.11)$$

Для прессовок любой формы без переходов по высоте:

$$\Delta\rho = b \cdot \xi \cdot f \cdot \frac{S_6}{S_0} \quad (3.12)$$

где  $S_6$  – площадь боковой поверхности прессовки;  $S_0$  – гидравлическая площадь.

Поскольку

$$\xi \cdot f \cdot \frac{S_6}{S_0} = \frac{F_{\text{тр}}}{F_0} \quad (3.13)$$

то выражение (3.12) можно записать в общем виде:

$$\Delta\rho = b \cdot \frac{F_{\text{тр}}}{F_0} \quad (3.14)$$

Таким образом, перепад плотности зависит от величины коэффициентов пристенного трения и бокового давления и отношения площади боковой поверхности к гидравлической площади прессовки; то есть определяется мерой уплотняемости порошкового тела  $b$  и отношением величины силы пристенного трения (а фактически величины потерь усилия прессования) к величине усилия прессования ( $F_{\text{тр}}/F_0$ ).

Однако из этого не следует, что процессы внутреннего трения вообще не влияют на распределение напряжений в прессовке. Процессы внешнего трения в порошковых системах связаны с явлением бокового распора, величина которого в значительной степени зависит от внутреннего трения. Кроме того, внутреннее трение может заметно влиять на распределение напряжений в пределах каждого слоя, перпендикулярного направлению прессования.

Выражение (3.14) раскрывает конкретный физический смысл константы  $b$  предложенной формы уравнения прессования (3.5). Эта величина показывает какой перепад относительной плотности возникнет в прессовке по её высоте если усилие прессования полностью расходуется на преодоление силы пристенного трения. Таким образом, коэффициент  $b$  – это максимально возможный для данного порошкового тела при данных условиях компактирования перепад относительной плотности в долях единицы, возникающий на расстоянии действия усилия прессования. Этот коэффициент отражает способность порошкового материала передавать усилие прессования удалённому от прессующего пуансона слоям порошкового тела.

$$b = \Delta\rho \cdot \frac{F_0}{F_{\text{тр}}} \quad (3.15)$$

Константа  $a$  равна единице (величине относительной теоретической плотности порошкового материала  $\rho_{\text{теор}}$ ), а отношение  $a/b$  равно отношению величины относительных потерь усилия прессования ( $F_{\text{тр}}/F_0$ ) к величине относительного перепада плотности прессовки ( $\Delta\rho/\rho_{\text{теор}}$ ) и может служить сравнительной характеристикой прессуемости различных порошков.

$$\frac{a}{b} = \frac{F_{\text{тр}}}{F_0} \cdot \frac{\rho_{\text{теор}}}{\Delta\rho} \quad (3.16)$$

Таким образом, предложенная форма уравнения прессования позволяет однозначно интерпретировать физический смысл входящих в него постоянных коэффициентов.

Как указывалось ранее, в начальный период уплотнения при малых нагрузках прессовка ведёт себя как сплошное тело, обладающее постоянными упругими свойствами, что определяется процессами межчастичных взаимодействий. Поэтому до приложения некоторого уровня давления прессования, превышающего уровень напряжений, необходимый для разрушения преобладающего числа межчастичных связей, уравнение (3.3) не будет адекватно описывать поведение порошкового тела при его уплотнении. В этом диапазоне давлений коэффициент  $b$  зависит от множества структурных параметров конкретного порошка и не является постоянным. Но поскольку уровень указанного диапазона давлений слишком низок для производства порошковых изделий, пригодных для дальнейшего использования, то применение полученного уравнения в остальном диапазоне давлений прессования вполне оправдано.

Для нахождения коэффициентов уравнения (3.5) не обязательна процедура аппроксимации большого набора числовых данных экспериментально полученной кривой уплотнения. Поскольку перепад плотности по высоте прессовки правильной геометрической формы носит линейный характер [200], то напрямую измеренная (геометрически или гидростатическим взвешиванием) величина её объёмной плотности равна фактической величине плотности на половине её высоты. Следовательно, величину перепада плотности прессовки конкретного порошкового материала на некотором расстоянии  $h$  вдоль оси прессования можно найти путём прямого измерения плотности прессовок  $\rho_1$  и  $\rho_2$  двух существенно отличающихся высот  $h_1$  и  $h_2$ , полученных в одинаковых условиях в одной и той же пресс-форме при одинаковых значениях давления прессования  $P_0$ .

$$\Delta\rho = 2 \cdot \frac{\rho_2 - \rho_1}{h_1 - h_2} \cdot h \quad (3.17)$$

Потерю усилия прессования по высоте прессовки можно напрямую измерить мессдозой. Однако применение мессдоз требует изменения конструкции пресс-формы и схемы приложения давления прессования [128].

Потери усилия прессования можно определить по усилию смещения матрицы пресс-формы вдоль оси прессования относительно порошкового тела, находящегося под действием усилия пресса. Такую операцию можно провести при наличии на прессе образцового манометра со свободной стрелкой предельного показания и использовании прессовой оснастки с дополнительным устройством осевого смещения матрицы. Если на матрицу пресс-формы с загруженным порошковым телом, находящимся под давлением прессования, воздействовать дополнительным осевым усилием, то смещение матрицы относительно порошкового тела произойдёт в момент, когда величина дополнительной силы превысит величину силы пристенного трения. В момент смещения стрелка манометра пресса переместится на величину, пропорциональную величине дополнительной сдвигающей силы. Тогда отношение дополнительного смещения показаний манометра пресса к величине его максимального (до момента смещения) показания будет равно величине искомого отношения потерь усилия прессования  $\Delta F$  (т. е. силы пристенного трения) к усилию прессования  $F_0$ , а для прессовок с равновысотным сечением равна отношению потерь давления  $\Delta P$  к величине давления прессования  $P_0$ .

Устройство для определения величины относительных потерь усилия (давления) прессования на преодоление сил пристенного трения (рис. 3.1) смонтировано на экспериментальной пресс-форме одноосного одностороннего прессования, состоящей из прессующего пуансона 1, матрицы 2 и неподвижного нижнего пуансона 3. На шляпке нижнего пуансона на общем шарнире 4 помещены два эксцентрика 5. По достижении выбранного уровня давления прессования и его регистрации манометром пресса производится прокручивание эксцентриков вокруг их общей оси при помощи рычага (например, гаечным ключом). Основная стрелка манометра пресса начнёт перемещаться, регистрируя величину дополнительного усилия, стремящегося сместить матрицу относительно пуансонов и порошкового тела 6. Когда величина этого усилия превысит величину силы пристенного трения, произойдет перемещение матрицы. По окончании эксперимента основная стрелка манометра вернётся в исходное положение  $P_0$ , а дополнительная стрелка предельного от-

клонения останется на месте регистрации показаний, соответствующих моменту преодоления сил пристенного трения. Разница показаний стрелок даст величину  $\Delta P$  потерь давления прессования при данном давлении прессования  $P_0$ . Для более корректных испытаний необходимо учитывать силы трения эксцентриков о шарнир и о торцевую поверхность матрицы и силу трения боковых поверхностей пуансонов о внутреннюю поверхность матрицы. Однако при хорошей подготовке этих поверхностей и при использовании смазки неформообразующих поверхностей величиной посторонних сил трения можно пренебречь.

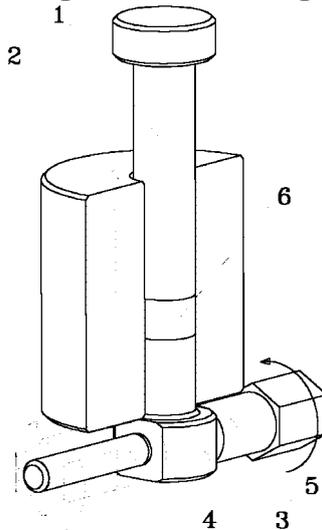


Рис. 3.1. Экспериментальная измерительная пресс-форма с устройством для определения относительных потерь усилия прессования на преодоление силы пристенного трения: 1 – прессующий пуансон; 2 – матрица; 3 – нижний пуансон; 4 – шарнир; 5 – эксцентрики; 6 – порошковое тело; стрелками указано направление вращения эксцентриков

Определив постоянные коэффициенты уравнения (3.5), можно найти величину критического давления  $P_{кр}$  (давление прессования, при котором относительная плотность прессовки равна единице).

Так как константа  $b$  в уравнении (3.5) не зависит от выбора величины критического давления, а константа  $a$  должна равняться единице, искомая величина критического давления даётся следующими выражениями:

$$P = \frac{P_{пр}}{P_{кр}} = \exp\left(\frac{\rho - a}{b}\right) \quad (3.18)$$

откуда

$$P_{кр} = P_{пр} \cdot \exp\left(\frac{\theta}{b}\right) \quad (3.19)$$

где  $\theta$  – пористость порошкового тела, отпрессованного при давлении  $P_{пр}$ .

Предложенные форма уравнения прессования и методика определения его коэффициентов с большей степенью достоверности может быть применена для аналитического определения технологических параметров порошкового тела в процессе его компактирования. Для максимально корректного определения значений коэффициентов уравнения прессования необходима аппроксимация большого набора экспериментальных данных компактирования реальных порошков методом наименьших квадратов. Однако соблюдение одинаковых условий эксперимента и получение большого количества экспериментальных данных прямого измерения плотности различных отпрессованных образцов весьма трудоёмко и не обеспечивает требуемой точности. Более эффективно проведение эксперимента по снятию кривой уплотнения порошкового тела, находящегося в полости пресс-формы в «реальном времени» с получением максимального количества числовых данных зависимости «плотность – давление» на одном образце по мере увеличения его плотности с повышением давления прессования с малым шагом. При этом целесообразным представляется учёт и рассмотрение основных явлений рассматриваемого процесса. Таковыми, очевидно, являются процессы упругого (обратимого) и пластического (необратимого) формоизменения прессовки.

### ***3.5. Кривые уплотнения и упругие свойства порошкового тела***

Упругие свойства порошков оказывают существенное влияние на процесс их уплотнения при прессовании. При уплотнении в прессовке накапливаются механические напряжения, которые после снятия давления прессования реализуются в виде эффекта упругого последействия в различных направлениях. Для НП этот фактор еще более существенен вследствие их развитой поверхности и большого количества несовершенных межчастичных контактов. Прямыми измерениями текущей высоты порошкового тела при его одноосном прессовании не удастся выделить вклад его упругого формоизменения.

Для построения кривых уплотнения с успехом может быть применён метод косвенного измерения высоты порошкового тела непосредственно в процессе его уплотнения в пресс-форме.

Прямые измерения высоты порошкового тела  $H_i$  в процессе уплотнения НП не обеспечивают одинаковых начальных условий в сериях экспериментов. На начальных стадиях прессования порошковое тело является рыхлым, и погрешность измерения его геометрических размеров

сравнима со значением изменения высоты  $\Delta H_i$  при заданном шаге изменения давления прессования  $\Delta P_i$ . С другой стороны, размеры уже скомпактированных при высоких давлениях прессовок могут быть измерены с достаточной точностью.

Можно решить обратную задачу – восстановить зависимость  $H_i(P_i)$  от значения высоты отпрессованного компакта  $H_k$ , извлеченного из пресс-формы. Для этого достаточно последовательно суммировать экспериментальные значения показаний толщиномера  $h_i$ , фиксирующего смещение прессующего пуансона пресс-формы:

$$H_i = H_{i+1} + \Delta h_i - \Delta h_{iГ}, \quad (3.20)$$

где  $\Delta h_i = h_{i+1} - h_i$ .

Здесь  $\Delta h_{iГ}$  – экспериментально определяемая гуковская деформация прессового оборудования и оснастки (пуансонов пресс-формы, поршня и поджимного винта пресса и т.п.) при давлении  $P_i$ .

Первое рассчитываемое значение  $H_i$  определяется, исходя из высоты отпрессованного компакта  $H_k$ :

$$H_i = H_{k-1} = H_k + (h_k - h_{k-1}) - \Delta h_{iГ} \quad (3.21)$$

Полученные экспериментальные данные могут быть пересчитаны в текущую относительную плотность прессовки, соответствующую текущему относительному давлению прессования (в первом приближении, как величине давления прессования, отнесённой к величине предела текучести материала прессовки). Кривая уплотнения порошкового тела в пресс-форме в напряжённом состоянии показывает изменение его текущей плотности, и так как любое тело обладает упругими свойствами, не может служить для определения плотности прессовки после её извлечения из пресс-формы.

Для нахождения кривой уплотнения, которая определяла бы плотность изделия, отпрессованного при заданном давлении и извлечённого из пресс-формы, необходимо знать упругие свойства прессовки на различных стадиях прессования. Для этого при снятии первичной кривой уплотнения по достижении заранее выбранных уровней давления производилось его снижение до определённой малой величины и последующее его повышение с регистрацией текущей высоты прессовки.

Навеска исследуемого порошкового материала загружается в пресс-форму, которая устанавливается в пресс и фиксируется предварительным поджимом при минимально возможной нагрузке  $P_0 \approx 0$  (точка +0, рис. 3.2). Щуп микрометра-толщиномера устанавливается на поршне гидравлического пресса, база микрометра жестко крепится на станине пресса. Перед началом прессования показания микрометра устанавливаются на значение «0».

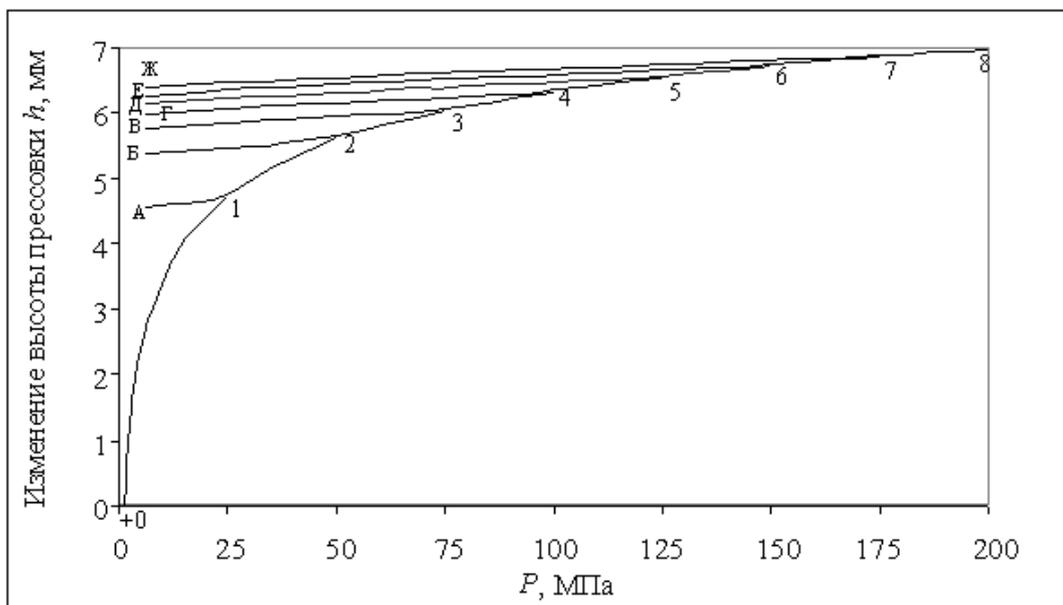


Рис. 3.2 Кривая уплотнения порошкового тела с циклическими разгрузками [201]

В процессе повышения давления прессования  $P$  от 0 до 25 МПа (точка 1, рис. 3.2) с шагом  $\Delta P$  при значениях  $P_i$  фиксируются показания толщиномера  $h_i$ , соответствующие величине смещения пуансона до достижения этих давлений.

Затем давление прессования сбрасывается до некоторого минимального значения  $P_{\min}$  и определяется значение  $h_A$ , которое фиксирует состояние порошкового тела с релаксированными напряжениями при разгрузке прессовки от уровня давления 25 МПа до 5 МПа (точка А, рис. 3.2).

Экстраполируя отрезок 1А на ось ординат, получим величину  $h_{1A}$ , соответствующую значению уплотнения порошкового тела без вклада его упругого (обратимого) формоизменения на достигнутом уровне давления прессования 25 МПа.

После этого давление прессования повышается с прежним шагом  $\Delta P$  до следующего значения (участок А-2, рис. 3.2) и определяются значения  $h_i$  до значения  $h_2$ . Вновь, сбрасывая нагрузку, в точке Б определяется показание толщиномера  $h_B$ , соответствующее состоянию с релаксированными напряжениями прессовки при разгрузке до  $P_{\min}$ . Аналогичной экстраполяцией на ось ординат определим величину  $h_{2B}$ , соответствующую пластическому (необратимому) уплотнению на уровне 50 МПа.

Подобным образом строятся участки Б-3 (нагружение от 5 до 75 МПа), В-4 (5–100 МПа), Г-5 (5–125 МПа), Д-6 (5–150 МПа), Е-7 (5–175 МПа), Ж-8 (нагружение от 5 до 200 МПа), определяются соответ-

вующие значения пластического (необратимого) уплотнения: от  $h_{3B}$  (уплотнение при давлении прессования 75 МПа), до  $h_{7Ж}$  (уплотнение при 200 МПа). В точке 8 показание  $h_8$  соответствует значению  $h_k$  для уравнения (3.21).

Кривая +012345678 (рис. 3.2) отражает ход пуансона  $h_i(P_i)$ , соответствующий уменьшению толщины прессовки при прессовании УДП 3У-ZrO<sub>2</sub>. Эта кривая описывает совместно действующие процессы необратимого уплотнения и накопления упругих напряжений в компактируемом порошковом теле. Выделить упругий вклад при прессовании порошка  $h_{el}(P_i)$  возможно, если из ординат точек 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 вычесть соответствующие ординаты точек пересечения экстраполированных прямых 1А, 2Б, 3В, 4Г, 5Д, 6Е и 7Ж с осью ординат. Указанные точки пересечения характеризуют необратимое уплотнение, достигнутое при соответствующем давлении прессования ( $P_1, P_2, P_3, P_4, P_5, P_6, P_7$ ):

$$h_{el}(P_i) = h_i(P_i) - h_{pl}(P_i) \quad (3.22)$$

Здесь  $h_{pl}(P_i)$  – точки пересечения с осью ординат экстраполированных прямых 1А, 2Б, 3В, 4Г, 5Д, 6Е и 7Ж, полученных при снижении давления прессования от значения  $P_i$ . Эти значения соответствуют необратимому уплотнению и отражают пластическую деформацию порошкового тела.

Таким образом, параллельно основной кривой уплотнения может быть получена кривая обратимого упругого изменения размеров прессовки, имеющей сформированную при определённом давлении структуру и упругие свойства.

По определению кривая уплотнения отражает зависимость плотности порошкового тела от давления прессования  $\rho_i(P_i)$ . Для ее построения по экспериментальным данным  $h_i(P_i)$  определяются значения абсолютной плотности прессовки  $\rho_{absi}$ :

$$\rho_{absi} = \frac{m_{пт}}{V_{iпт}}, \quad (3.23)$$

где  $m_{пт}$  – масса порошкового тела;  $V_{iпт}$  – его текущий объем.

Значения  $V_{iпт}$  рассчитываются по найденным значениям текущей высоты прессовки  $H_i$  и её гидравлической площади  $S_0$ , величина которой остается постоянной.

Согласно выведенной форме уравнения прессования (3.5) и с учетом того, что относительная плотность равна отношению абсолютной плотности к теоретической, а  $P_i$  является величиной отношения давления прессования к критическому давлению, из (3.23) получим текущие значения относительной плотности  $\rho_i$ , соответствующие значениям относительного давления  $P_i$ .

Таким образом, по описанной методике исходя из полученной экспериментальной кривой  $h_i(P_i)$ , с помощью (3.21), (3.23), строится соответствующая кривая уплотнения  $\rho_i(P_i)$ .

По значениям  $h_{pl}(P_i)$  с использованием тех же уравнений рассчитывается кривая истинного (необратимого) уплотнения порошка  $\rho_{pl}(P_i)$ .

Тогда, аналогично (3.22), выделится вклад упругого формоизменения в процессе уплотнения порошкового тела:

$$\rho_{el}(P_i) = \rho(P_i) - \rho_{pl}(P_i) \quad (3.24)$$

Таким образом, кривая необратимого пластического уплотнения строится, исходя из условия:

$$\rho_{pl}(P) = \rho(P) - \rho_{el}(P) \quad (3.25)$$

Проделанное позволяет выделить из исходной кривой  $\rho=f(P)$  кривую уплотнения порошкового тела за счёт упругого изменения его размеров  $\rho_{el}=f(P)$ . Путём прямого вычитания значений упругой зависимости  $\rho_{el}=f(P)$  из значений первичной кривой  $\rho=f(P)$ , мы получим кривую необратимого (пластического) уплотнения порошкового тела  $\rho_{pl}=f(P)$  и можем сравнить эти значения со значениями непосредственного измерения плотности прессовки, изготовленной при любом давлении в исследованном диапазоне и извлечённой из пресс-формы.

Кривая необратимого уплотнения, полученная по описанной методике для НП 3Y-ZrO<sub>2</sub> (рис. 3.3), с высокой степенью точности (коэффициент корреляции  $R^2=0,998$ ) может быть аппроксимирована уравнением вида (3.5), что свидетельствует о корректности предложенной формы уравнения прессования и методики построения кривых уплотнения с учетом упругого поведения порошкового тела.

Обращает на себя внимание хорошее сходство вида и расположения зависимостей упругого и пластического вклада в процесс общего уплотнения с зависимостями, приведёнными в работе Купера и Итона [55] для соответствующих вкладов процессов заполнения мелких и крупных пор. Однако в своей работе авторы использовали крупнодисперсные порошки (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, MgO) монофракционного состава, для которых, вероятно, правомерно предположение о связи эффекта заполнения крупных пор с улучшением укладки частиц порошка, а мелких – с процессами их деформации и разрушения. В широкой современной практике сухого прессования полидисперсных тонких порошков, частицы которых обладают аномально высокой прочностью, а мелкие поры могут быть заняты мелкими частицами, применение уравнения Купера – Итона нецелесообразно. Кроме того, предложенный авторами метод определения констант уравнения является технически сложным [57]. Имея две гра-

фические зависимости изменения высоты прессовки в процессе её уплотнения за счёт двух различных процессов, для каждой из этих зависимостей и их суммы мы можем найти величину мгновенных модулей сопротивления сжатию (аналог модуля продольного сжатия сплошных тел). Это можно проделать либо численно, используя набор экспериментальных данных, либо аналитически, используя вместо экспериментальных данных уравнение их аппроксимации.

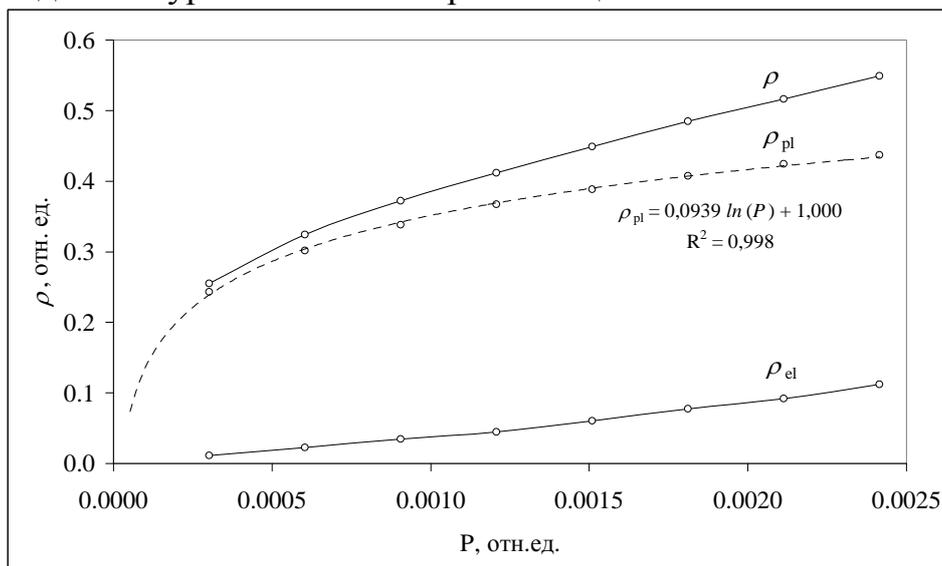


Рис. 3.3 Кривые упругого (обратимого)  $\rho_{el}$ , пластического (необратимого)  $\rho_{pl}$  и суммарного  $\rho$  уплотнения при прессовании НП 3Y-ZrO<sub>2</sub>: на диаграмме показаны уравнение аппроксимации и коэффициент корреляции  $R^2$  для зависимости  $\rho_{pl}=f(P)$

Выразим закон изменения высоты прессовки в дифференциальном виде:

$$dP = -E \cdot \frac{dh}{h} \quad (3.26)$$

где  $E$  – модуль сопротивления сжатию;  $h$  – текущая высота прессовки.

Поскольку  $-\frac{dh}{h} = \frac{d\rho}{\rho}$ , то из (3.26)

$$E = \frac{dP}{dh} \cdot h = \frac{dP}{d\rho} \cdot \rho \quad (3.27)$$

То есть модуль сопротивления прессовки сжатию равен отношению её плотности в долях единицы к первой производной плотности по давлению.

Модуль сопротивления для кривой изменения плотности прессовки за счёт её упругого сжатия находим следующим образом. Из экспери-

ментальных данных на протяжении всего исследованного диапазона давления прессования мы имеем ряд прямых зависимостей упругого изменения плотности прессовки  $\Delta\rho_i$ . Эти зависимости циклической разгрузки прессовок имеют вид прямых линий с различным наклоном и аппроксимируются уравнением вида:

$$\Delta\rho_i = A_i \cdot P + B_i \quad (3.286)$$

где  $A_i$  – константа, численно равная первой производной плотности по давлению для  $i$ -той упругой зависимости;  $B_i$  – константа, численно равная плотности прессовки, сформированной при определённом давлении, но после снятия давления прессования.

Константы уравнения (3.28) определяются для каждого из исследованных на упругое поведение прессовки уровней давления.

Таким образом, из (3.27) и (3.28)

$$\frac{dP}{d\rho_{el}} = \frac{1}{A_i} \Rightarrow E_{el} = \frac{\rho_{el}}{A_i} \quad (3.29)$$

Имея аппроксимирующее уравнение для зависимости плотности извлечённой из пресс-формы прессовки  $\rho_{pl}$  от давления прессования, для нахождения модуля сопротивления, также воспользуемся выражением (3.27) :

$$\frac{d\rho_{pl}}{dP} = \frac{b}{P} \Rightarrow E_{pl} = \rho_{pl} \cdot \frac{P}{b} \quad (3.30)$$

Так как кривая уплотнения прессовки в пресс-форме не аппроксимируется уравнением вида (3.5) с достаточной для аналитических преобразований точностью, то для этой зависимости мы находим модуль сопротивления сжатию численно, заменяя дифференциалы давления и плотности их конечными разностями:

$$E = \frac{\Delta P}{\Delta \rho} \cdot \rho \quad (3.31)$$

Выражение для модуля сопротивления сжатию в пресс-форме можно вывести и аналитически, используя найденные выражения для двух других кривых. Для кривой необратимого уплотнения мы имеем:

$$\rho_{pl} = b \cdot \ln P + a \text{ и } \frac{d\rho_{pl}}{dP} = \frac{b}{P} \quad (3.32)$$

Для кривой упругого поведения прессовки:

$$\rho_{el} = A_i \cdot P \text{ и } \frac{d\rho_{el}}{dP} = A_i \quad (3.33)$$

Причём:  $d\rho = d\rho_{pl} + d\rho_{el}$ , тогда модуль сопротивления порошкового тела сжатию в пресс-форме

$$E = \left( \frac{dP}{d\rho} \right) \cdot \rho = \left( \frac{dP}{d\rho_{pl} + d\rho_{el}} \right) \cdot \rho = \frac{\rho}{\frac{b}{P} + A_i} \quad (3.34)$$

Следует заметить, что полученные величины мгновенных модулей сопротивления сжатию являются безразмерными и относительными. Из совместного рассмотрения выражений (3.5) и (3.30) после преобразований получим соотношение между относительными и абсолютными величинами параметров уплотнения порошкового тела.

$$E_{pl} \cdot b = \rho \cdot P \quad (3.35)$$

Или

$$\frac{E_{пт}}{E_0} = \frac{\rho_{пт}}{\rho_0} \cdot \frac{P_{пр}}{P_{кр}} \quad (3.36)$$

Индекс «пт» относится к абсолютным величинам модуля упругости и плотности порошкового тела; индекс «0» – к этим величинам для беспористого материала;  $P_{пр}$  и  $P_{кр}$  – абсолютные значения давления прессования и критического давления, необходимого для достижения теоретической плотности.

Полученное выражение (3.36) (3.36) по сути является безразмерным аналогом степенных уравнений прессования Полюха [57] и Казакевича [127] с показателем степени давления прессования равным минус 1.

### ***3.6. Зависимость параметров прессовки от её упругих свойств***

На основе полученных выражений для модулей сопротивления сжатию порошкового тела в пресс-форме можно определить важнейшие параметры прессовки в процессе её нагружения внешним усилием прессования.

Зная величины сопротивления материала сжатию в пресс-форме и в свободном состоянии, по известной формуле закона Гука для сжатия в абсолютно жесткой пресс-форме [58]:

$$E_{pl} = E \cdot \left( \frac{1 + \xi}{1 + \xi - 2 \cdot \xi^2} \right) \quad (3.37)$$

найдем величину коэффициента бокового давления  $\xi$ :

$$\xi = \frac{1}{4 \cdot E_{pl}} \cdot \left[ E_{pl} - E + \sqrt{9 \cdot E_{pl}^2 - 10 \cdot E_{pl} \cdot E + E^2} \right] \quad (3.38)$$

что позволяет нам оценить среднее по высоте боковое давление в прессовке при определенном давлении прессования. Очевидно, что величина

коэффициента бокового давления изменяется с повышением давления прессования и, следовательно, непостоянна по высоте прессовки.

Полученное уравнение (3.38) выражает зависимость коэффициента бокового давления порошкового тела от его упругих параметров и текущего состояния. Коэффициент  $\xi$  зависит от параметров внутреннего трения и, следовательно, от плотности порошкового тела (рис. 3.4).

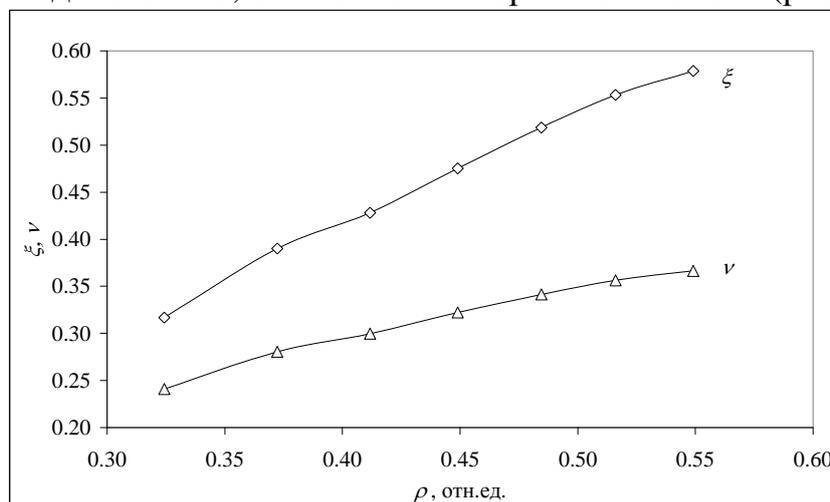


Рис. 3.4. Коэффициент бокового давления  $\xi$  и коэффициент Пуассона  $\nu$  в зависимости от относительной плотности порошкового тела при его уплотнении в пресс-форме: (НП 3Y-ZrO<sub>2</sub>) [202]

Далее, по известному выражению, которое связывает коэффициент бокового распора с коэффициентом Пуассона  $\nu$  [57, 121]:

$$\nu = \frac{\xi}{\xi + 1} \quad (3.39)$$

мы можем оценить значение  $\nu$  для текущего состояния прессовки. Текущее значение найденного таким образом коэффициента не может быть однозначно сопоставлено табличной величине коэффициента Пуассона для сплошного материала, поскольку зависит от его пористости (рис. 3.4). По Бальшину эта величины связаны между собой через степенную зависимость, показатель степени которой рекомендуется находить эмпирически [57]. Однако следует заметить, что в некоторых публикациях [203] приводятся данные о немонотонном поведении зависимости экспериментально определенного коэффициента Пуассона керамических порошковых тел от их пористости, особенно в области низких значений пористости. Экспериментально измеренные величины коэффициента Пуассона прессовок различных порошков (в частности из порошка диоксида циркония) превышает соответствующие измеренные и табличные значения для сплошного материала [57].

Используя выражение для механики сыпучих сред [57], по коэффициенту бокового давления, можно рассчитать текущую величину угла внутреннего трения порошкового континуума, которую обычно отождествляют с величиной межчастичного трения порошкового тела [58]:

$$\varphi = 90 - 2 \cdot \arctg \sqrt{\xi} \quad (3.40)$$

Тангенс этой величины даёт значение текущего коэффициента внутреннего трения порошковой среды. Для грубодисперсных порошков без связи в свободно насыпанном состоянии угол  $\varphi$  близок по значению к величине угла естественного откоса. Для порошкового тела в закрытом объёме величина угла внутреннего трения изменяется с ростом давления прессования и зависит от текущего значения плотности порошкового тела (рис. 3.5).

По имеющимся данным для исследуемых прессовок можно оценить величину упругого последействия по высоте. Эта величина определяется, как отношение упругих изменений высоты прессовки после снятия давления прессования к её высоте в пресс-форме под давлением [121, 203].

$$\delta_h = \frac{\Delta h}{h} = \frac{(h - h_{pl})}{h} \quad (3.41)$$

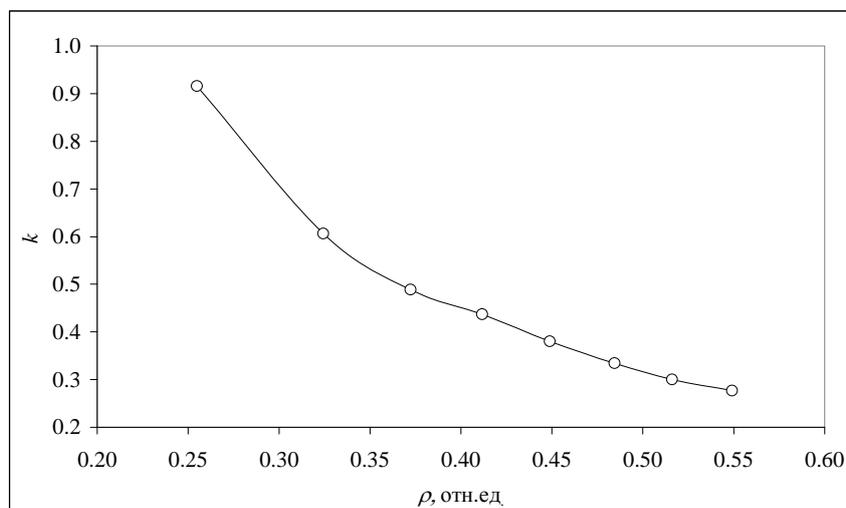


Рис. 3.5 Коэффициент внутреннего трения НП 3Y-ZrO<sub>2</sub> в зависимости от относительной плотности порошкового тела при его уплотнении в пресс-форме [201]

Выразим величину упругого последействия по высоте через изменения плотности прессовки после снятия с неё прессующего усилия. Высота прессовки  $h = h_0 / \rho$ , где  $h_0$  – высота прессовки с нулевой пористо-

стью,  $\rho$  – текущее значение плотности; изменение высоты прессовки  $\Delta h = h - h_{pl} = h_0(1/\rho_{pl} - 1/\rho)$ .

Таким образом,

$$\delta_h = \frac{(1/\rho_{pl} - 1/\rho)}{1/\rho} = \frac{(\rho - \rho_{pl})}{\rho_{pl}}, \quad (3.42)$$

а так как

$$\rho = \rho_{pl} + \rho_{el} \text{ то } \delta_h = \frac{\rho_{el}}{\rho_{pl}} \quad (3.43)$$

То есть величина упругого последействия по высоте прессовки равна отношению обратимой к необратимой составляющей её уплотнения.

По величине модуля сопротивления сжатию и текущей относительной плотности прессовки по известной формуле [166], с учётом (3.35) и (3.36) можно определить текущее значение относительной величины скорости звука в прессовке, т.е. величины отношения скорости звука в порошковом теле  $C_{пт}$  к скорости звука в материале прессовки  $C_0$ .

$$C = \frac{C_{пт}}{C_0} = \sqrt{\frac{E}{\rho} \cdot \frac{(\nu - 1)}{(1 - \nu - 2 \cdot \nu^2)}} \cdot b = \sqrt{\frac{E_{пт}}{\rho}} \quad (3.44)$$

Типичные значения относительной скорости звука в прессовке НП 3Y-ZrO<sub>2</sub> при различном значении её плотности аппроксимируются степенным выражением с близким к единице коэффициентом корреляции (рис. 3.6).

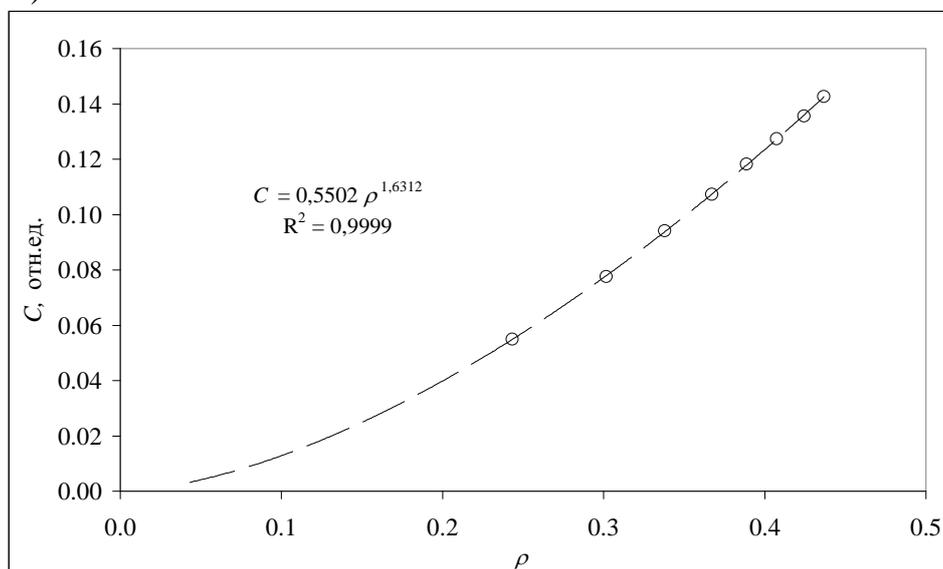


Рис. 3.6. Относительная скорость звука в прессовке НП 3Y-ZrO<sub>2</sub> при её уплотнении в зависимости от её относительной плотности [161]

Расчётные значения  $C$ , найденные по уравнению (3.44) из экспериментальных данных, можно аппроксимировать линейной зависимостью.

Однако коэффициент корреляции в этом случае будет ниже ( $R^2=0.98$ ). Прямо пропорциональная зависимость скорости распространения УЗК и плотности прессовок были отмечены во многих опубликованных исследованиях свойств металлических порошков [167, 204]. В указанных работах скорость звука измерялась напрямую, а плотность прессовок была не ниже 60 %. По-видимому, для прессовок керамических порошков в области низкой плотности возможно нарушение линейной зависимости. Кроме того, описание зависимости скорости звука в порошковом теле от его плотности степенным выражением представляется более корректным, поскольку в этом случае соблюдается одно из граничных условий – при нулевой плотности скорость звука равна нулю (при описании линейной зависимостью – скорость принимает отрицательные значения [167, 204].

Вернёмся к выражению (3.38). После его преобразований с привлечением выражений (3.5), (3.29–3.31) мы получим следующее:

$$\xi = \frac{1}{4} \cdot \frac{\left(\ln P + \frac{a}{b}\right) - 1 - \sqrt{\left[1 - \left(\ln P + \frac{a}{b}\right)\right] \cdot \left[\frac{-8}{\delta_h} + 1 + 9 \cdot \left(\ln P + \frac{a}{b}\right)\right]}}{\left(\ln P + \frac{a}{b}\right) + \frac{1}{\delta_h}}, \quad (3.45)$$

или с учётом (3.5)

$$\xi = \frac{1}{4} \cdot \frac{\frac{\rho_{pl}}{b} - 1 - \sqrt{\left[1 - \frac{\rho_{pl}}{b}\right] \cdot \left[\frac{-8}{\delta_h} + 1 + 9 \cdot \frac{\rho_{pl}}{b}\right]}}{\frac{\rho_{pl}}{b} + \frac{1}{\delta_h}} \quad (3.5): \quad (3.46)$$

Выражения (3.45) и (3.46) позволяют после проведения одного эксперимента по снятию кривых уплотнения с циклическими разгрузками рассчитать значение коэффициента бокового давления в интересующих точках диапазона давлений прессования. Кроме этого, с использованием выражения (3.46) на основе приведённого ранее (3.11) можно определить текущую величину коэффициента пристенного трения.

Используя найденные значения упругого последействия по высоте и коэффициента бокового давления, можно рассчитать величину упругого последействия по диаметру. Предположим, что величина упругого последействия прессовки в каком-либо направлении пропорциональна силе, действующей в этом направлении. Примем отношение величины упругого последействия по диаметру  $\delta_d$  к величине упругого последействия по высоте  $\delta_h$  равной отношению силы бокового распора  $F_6$  к прессующему усилию  $F_0$ , тогда:

$$\frac{\delta_d}{\delta_h} = \frac{F_6}{F_0} = \xi \cdot \frac{S_6}{S_0} \quad (3.47)$$

Величина отношения площади боковой поверхности прессовки  $S_6$  к её гидравлической площади  $S_0$  равна удвоенной величине фактора формы.

$$\frac{S_6}{S_0} = 4 \cdot \frac{h}{D} = 2 \cdot t \quad (3.48)$$

где  $t$  – фактор формы прессовки ( $t=h/R$ )

Таким образом, величину упругого последействия прессовки в поперечном направлении можно найти по известным величинам упругого последействия по высоте, коэффициента бокового давления и фактора формы прессовки:

$$\delta_d = \delta_h \cdot \xi \cdot 2 \cdot t \quad (3.49)$$

Фактор формы связан с величиной относительной плотности прессовки простым соотношением:

$$\rho = \frac{t_0}{t} \quad (3.50)$$

где  $t_0$  – фактор формы для прессовки с плотностью равной теоретической.

Тогда, с учётом (3.43) можно записать:

$$\delta_d = \frac{\rho_{el}}{\rho_{pl} \cdot \rho} \cdot \xi \cdot 2 \cdot t_0 \quad (3.51)$$

Полученное выражение не учитывает анизотропии упругих свойств и различия прочности межчастичных связей в направлении прессования и перпендикулярно к нему, но в первом приближении позволяет оценить упругое последействие по диаметру. Кроме того, обычно не составляет труда провести прямые измерения этого параметра.

Несмотря на то, что модуль продольной упругости и коэффициент Пуассона порошкового тела изменяются с ростом давления, расчётные кривые величин относительного упругого последействия по высоте прессовки НП 3Y-ZrO<sub>2</sub> и по её диаметру в зависимости от текущего относительного давления прессования (рис. 3.7) являются практически линейными зависимостями.

Упругое последействие по высоте и диаметру прессовки является важным параметром, зачастую определяющим качество прессовок и количество брака в производстве изделий из порошковых материалов [121, 203]. Поэтому необходимо учитывать зависимость этой величины от упругих свойств и состояния порошкового тела. С одной стороны, чем меньше величина упругого модуля сопротивления сжатию, тем большие

абсолютные упругие формоизменения произойдут с прессовкой после приложения и снятия малой нагрузки. Аналогично, чем жёстче материал порошкового тела и больше величина модуля сопротивления сжатию, тем меньшие абсолютные упругие формоизменения претерпит порошковое тело при этих же нагрузках. С другой стороны, более жёсткие порошки для качественного компактирования требуют, как правило, приложения более высоких давлений прессования, что приводит к увеличению абсолютной величины их упругого последствия. Это обстоятельство вызывает появление ещё одного фактора, влияющего на качество спрессованного изделия. При повышении давления прессования растёт сила бокового распора, начинает сказываться упругое изменение размеров матрицы пресс-формы, что может привести к возникновению дефектов раздавливания при снятии усилия прессования и выпрессовке изделия.

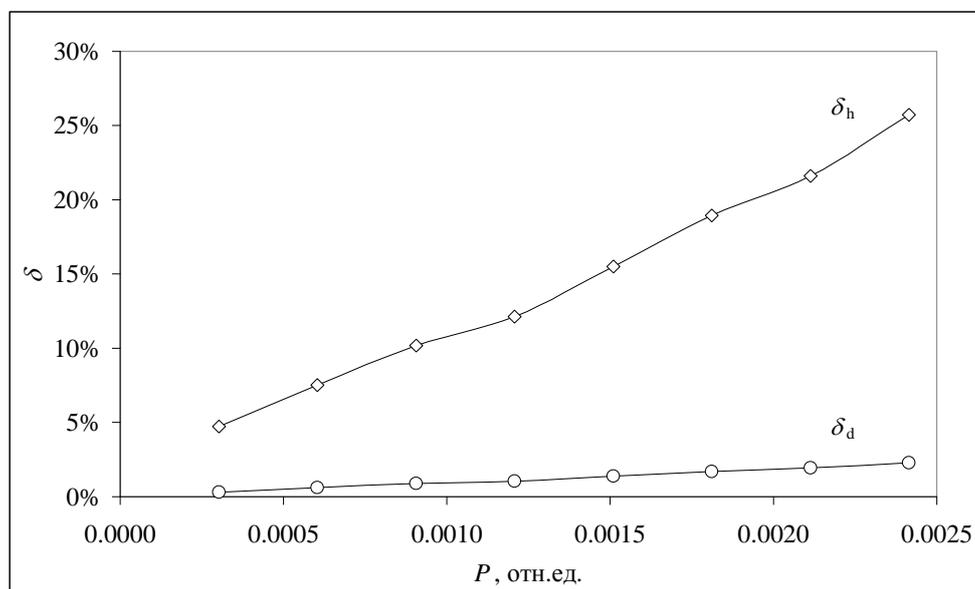


Рис. 3.7 Величина упругого последствия по высоте  $\delta_h$  и по диаметру  $\delta_d$  прессовки НП  $3Y-ZrO_2$  в зависимости от давления прессования [114]

Безусловно, брак такого рода, являясь следствием упругого изменения размеров матрицы, не в меньшей степени зависит и от прочности самого порошкового тела, но его можно достаточно легко избежать увеличением толщины стенок матрицы и отнести к чисто технологическим проблемам прессового оборудования.

### 3.7. Параметры межчастичных связей

Наряду с эмпирическими и полуэмпирическими уравнениями прессования для описания процессов компактирования порошковых мате-

риалов используют различные математические модели [108]. Теоретические положения, используемые при математическом моделировании указанных процессов, должны учитывать реологические свойства порошка и параметры качества спрессованного изделия.

На основе выводов предыдущего параграфа можно заключить, что должно существовать определённое оптимальное состояние порошкового тела, когда оно имеет максимальную прочность межчастичных связей при минимальных упругих формоизменениях в напряжённом состоянии.

Предположим, что параметр прочности межчастичных связей напрямую зависит от величины относительной площади межчастичных контактов, так называемого коэффициента связности  $Z$  [167, 204]. Коэффициент связности устанавливает соотношение между контактной поверхностью частиц и их общей начальной поверхностью. Чем выше величина  $Z$  (чем больше в порошковом теле суммарная площадь межчастичных контактов), тем более консолидировано порошковое тело, тем более прочной будет прессовка и тем, предположительно, более равномерно будут проходить в ней усадочные процессы при дальнейшем спекании.

Воспользуемся выражениями (3.18) и (3.40) из [167]. Из их совместного рассмотрения и выражения (3.44) следует:

$$Z = \frac{C_{пт}^2}{C_0^2} = C^2 \quad (3.52)$$

То есть коэффициент связности порошкового тела пропорционален квадрату относительной скорости звука в нём.

Параметром, отражающим степень напряжённого состояния прессовки, выберем величину её упругого последействия по высоте  $\delta_h$ . Таким образом, чем больше величина отношения коэффициента связности  $Z$  к величине упругого последействия по высоте  $\delta_h$ , тем более консолидировано и менее напряжено порошковое тело. Сравнивая величину этого отношения для прессовок, полученных при различных режимах внешнего воздействия и технологических факторов, можно оценить степень их влияния на напряжённое состояние прессовки и её прочность.

Зная величину коэффициента связности и текущую плотность, используя выражения (3.18) и (3.40) из [167], можно определить ряд параметров состояния межчастичных контактов порошковой системы.

Выразим координационное число  $N_c$  (среднее число контактов, приходящихся на одну частицу порошкового тела) через коэффициент связности и относительную плотность упаковки частиц порошкового тела:

$$N_c = \frac{Z \cdot \sqrt[3]{\rho} - 1}{\sqrt[3]{\rho} - 1} \quad (3.53)$$

Относительный размер межчастичного контакта  $g$  (отношение радиуса контактной площадки к радиусу частицы):

$$g = 2 \cdot \sqrt{\frac{Z}{N_c}} \quad (3.54)$$

Поскольку имеется возможность на основе экспериментальных и расчетных данных оценить параметры укладки частиц и состояния межчастичных связей порошкового тела, то представляет определённый интерес выяснить зависимость величины его относительной плотности от этих параметров.

Используем выражение, которое устанавливает соотношение между относительной плотностью укладки сферических частиц одинакового размера и их средним координационным числом (средним числом контактов, приходящимся на одну частицу).

$$\rho_{Nc} = \frac{\pi}{3 \cdot \sqrt{\frac{24}{N_c}}} \quad (3.55)$$

где  $\rho_{Nc}$  – относительная объёмная плотность укладки сферических частиц в долях единицы;  $N_c$  – координационное число.

Рассмотрим случай идеальной пластической деформации частиц в местах их контактов. Считаем, что при этой деформации объём частиц остаётся постоянным, сами частицы имеют относительную плотность равную единице, а вытесненный при деформации объём, равен объёму шарового сегмента с площадью основания, равной площади межчастичного контакта частиц радиуса  $a$ . Тогда величина объёма, вытесненного из одной частицы при деформации одного контакта:

$$\Delta V = \frac{1}{6} \cdot \pi \cdot h \cdot (3 \cdot x^2 + h^2), \quad (3.56)$$

где  $a$  – радиус частицы;  $h$  – высота сегмента с радиусом основания  $x$ :

$$h = a - \sqrt{a^2 - x^2};$$

Величина суммарного вытесненного объёма при деформации контактов частиц:

$$\Sigma_{\Delta V} = \Delta V \cdot N \cdot N_c \quad (3.57)$$

где  $N$  – общее число частиц:

$$N = \frac{V_{TB}}{V_{\text{ч}}};$$

$V_{TB}$  – объём вещества в порошковой системе:

$$V_{\text{ТВ}} = \rho_{N_c} \cdot V_{\text{общ}};$$

$V_{\text{ч}}$  – объём одной частицы:

$$V_{\text{ч}} = \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot a^3.$$

Таким образом, для относительной плотности порошковой системы можно записать:

$$\rho = \frac{V_{\text{ТВ}}}{V_{\text{общ}} - \Delta V \cdot \frac{V_{\text{ТВ}}}{V_{\text{ч}}} \cdot N_c} \quad (3.58)$$

Подставив сюда соответствующие выражения для  $V_{\text{ТВ}}$ ,  $V_{\text{общ}}$ ,  $V_{\text{ч}}$ ,  $\Delta V$ , с учётом (3.55), после несложных преобразований получим выражение для относительной плотности порошковой системы со смятыми контактами в зависимости от координационного числа  $N_c$  и величины отношения радиуса контактной площадки к радиусу частицы –  $g=x/a$ .

$$\rho = \frac{4}{\frac{12}{\pi} \cdot \frac{\sqrt{24}}{\sqrt{N_c}} - 2 \cdot N_c + N_c \cdot \sqrt{1-g^2} \cdot (2+g^2)} \quad (3.59)$$

Выведенное выражение не учитывает три реальных фактора. Во-первых, не учитывается возможная пористость (неплотность) частиц порошка. Предположительно, пористость частиц при её наличии будет слабо зависеть от давления прессования. Таким образом, расчетная плотность будет завышена на величину пористости частиц порошка  $\Delta\theta$ . Во-вторых, все частицы порошковой системы считаются сферическими, и значение её плотности будет завышенным на некоторую величину  $\Delta\rho$ , зависящую от отношения объёма реальной частицы  $V_{\text{ч}}$  к объёму идеальной сферической частицы  $V_{\text{сф}}$ . В-третьих, выражение (3.59) не учитывает разброс частиц порошковой системы по размерам и, таким образом, в учёт берутся только контактирующие частицы (внесшие вклад в повышение параметра  $Z$ ), близкие друг к другу по размерам. Частицы значительно меньших размеров, которые не имеют полноценных контактов с соседними частицами, поскольку их величина меньше имеющихся пор, не учитываются. Поэтому величину относительной плотности, найденную по выражению (3.59) с учётом  $\Delta\rho$  необходимо умножить на некоторый коэффициент  $\chi$ , отражающий распределение частиц порошка по размерам. С учётом этого запишем уточнённое выражение для относительной плотности порошкового тела  $\rho_{\text{пт}}$ , учитывающее перечисленные факторы.

$$\rho_{\text{пт}} = (\rho - \Delta\theta - \Delta\rho) \cdot \chi \quad (3.60)$$

Попытаемся определить указанные параметры полученного выражения.

Прирост относительной плотности порошковой системы за счёт разницы в объёмах сферической и реальной частицы  $\Delta\rho$  можно выразить следующим образом:

$$\Delta\rho = \frac{\Delta v}{V_{\text{общ}}} \cdot N = \frac{\Delta v \cdot V_{\text{ТВ}}}{V_{\text{общ}} \cdot V_{\text{ч}}} = \frac{\Delta v}{V_{\text{ч}}} \cdot \rho \quad (3.61)$$

где  $\Delta v$  – разница между объёмами сферической и реальной частицы.

Поскольку:

$$\frac{\Delta v}{V_{\text{ч}}} = \frac{V_{\text{сф}} - V_{\text{ч}}}{V_{\text{ч}}} = \frac{V_{\text{сф}}}{V_{\text{ч}}} - 1,$$

то, подставив в (3.61), получим

$$\Delta\rho = \left( \frac{V_{\text{сф}}}{V_{\text{ч}}} - 1 \right) \cdot \rho \quad (3.62)$$

Оценим вклад частиц малых размеров в истинную относительную плотность порошковой системы. Обозначим этот вклад  $\delta\rho$ .

$$\rho_{\text{пт}} = \rho + \delta\rho \quad (3.63)$$

Тогда

$$\delta\rho = \frac{\delta V_{\text{общ}}}{V_{\text{общ}}} = \frac{\delta V}{V_{\text{п}} + V_{\text{ч}}} = \frac{1}{\frac{V_{\text{п}}}{\delta V} + \frac{V_{\text{ч}}}{\delta V}} \quad (3.64)$$

где  $\delta V_{\text{общ}}$  – суммарный вклад неучтённого объёма малых частиц;  $\delta V$  – неучтённый объём малых частиц, находящихся в единичной поре;  $V_{\text{п}}$  – объём единичной поры.

Введём следующие параметры:  $n_{\text{п}}$  – отношение объёма единичной поры к объёму неучтённых частиц, находящихся в ней;  $n_{\text{ч}}$  – отношение объёма контактирующей частицы к объёму неучтённых частиц, находящихся в единичной поре. Тогда:

$$\delta\rho = \frac{1}{n_{\text{п}} + n_{\text{ч}}} \quad (3.65)$$

Поскольку

$$\rho = \frac{V_{\text{ч}}}{V_{\text{п}} + V_{\text{ч}}} \Rightarrow V_{\text{п}} = V_{\text{ч}} \cdot \left( \frac{1}{\rho} - 1 \right), \text{ то}$$

$$n_{\text{п}} = \frac{V_{\text{ч}}}{\delta V} \cdot \left( \frac{1}{\rho} - 1 \right) = n_{\text{ч}} \cdot \left( \frac{1}{\rho} - 1 \right) \quad (3.66)$$

Таким образом:

$$\delta\rho = \frac{1}{n_{\text{ч}} \cdot \left( \frac{1}{\rho} - 1 \right) + n_{\text{ч}}} = \frac{\rho}{n_{\text{ч}}} \quad (3.67)$$

Подставив выражение для  $\delta\rho$  в (3.63), получим:

$$\rho_{\text{ит}} = \rho \cdot \frac{n_{\text{ч}} + 1}{n_{\text{ч}}} \quad (3.68)$$

Следовательно, искомый параметр учёта неконтактирующих частиц:

$$\chi = \frac{n_{\text{ч}} + 1}{n_{\text{ч}}} \quad (3.69)$$

С использованием (3.62), (3.65) и (3.69) мы можем записать окончательное выражение для относительной плотности порошковой системы в зависимости от параметров межчастичных контактов, с учетом пористости частиц порошка, смятия частиц в этом контакте и присутствия в межчастичных порах не контактирующих частиц меньшего размера.

$$\rho_{\text{ит}} = \left[ \frac{4}{\frac{12}{\pi} \cdot \frac{\sqrt{24}}{\sqrt{N_c}} - 2 \cdot N_c + N_c \cdot \sqrt{1 - g^2} \cdot (2 + g^2)} - \Delta\theta \right] \cdot \frac{V_{\text{сф}}}{V_{\text{ч}}} \cdot \frac{n_{\text{ч}} + 1}{n_{\text{ч}}} \quad (3.70)$$

Полученное выражение учитывает параметры частиц порошкового тела: их форму, размер, пористость, гранулометрический состав, параметры деформации и может быть использовано для моделирования процессов упаковки частиц порошка под действием внешней нагрузки.

### 3.8. Оптимизация внешнего воздействия

Для оценки влияния какого-либо технологического фактора на качественное состояние полученной прессовки наряду с таким параметром, как плотность, целесообразно использовать отношение величины плотности к величине её перепада по высоте прессовки ( $\rho/\Delta\rho$ ). Чем выше этот показатель, тем эффективнее протекает уплотнение порошкового тела и выше качество полученного изделия.

В полученном ранее выражении (3.11) невыясненным параметром остаётся коэффициент пристенного трения  $f$ . Примем произведение коэффициента бокового давления и коэффициента пристенного трения величиной постоянной и независимой от давления прессования в пределах одинаковых условий уплотнения конкретного порошка (без этого общепринятого [57] допущения невозможно было бы произвести интегрирование выражения (3.8)).

$$\xi \cdot f = m = \text{const} \quad (3.71)$$

В работе [57] с привлечением данных ряда исследований в области порошковой металлургии и технологии керамики было показано, что это допущение вполне правомерно и не приводит к существенным расхождениям между расчетными и практически наблюдаемыми перепадами давлений.

Тогда для определения этого произведения достаточно знать величину двух его сомножителей в каком-либо состоянии порошкового тела, и, зная величину коэффициента бокового давления в любом другом состоянии, мы можем определить величину коэффициента пристенного трения, действующего в этот момент, как:

$$f = \frac{m}{\xi} \quad (3.73)$$

Для определения  $m$  рассмотрим крайний случай состояния порошкового тела при его плотности, равной теоретической. Тогда в качестве коэффициента пристенного трения возьмём его табличное или экспериментально измеренное значение для пары «материал пресс-формы – материал порошкового тела». Величина бокового давления в момент действия критического давления прессования (при плотности порошкового тела, равной теоретической) будет равна единице. Следовательно, для оценочных выражений можно принять величину искомого произведения равной величине коэффициента трения в паре «материал пресс-формы – материал порошкового тела»  $m=f_0$ .

Таким образом, искомый параметр качества цилиндрического порошкового тела при его уплотнении без дополнительных внешних воздействий с учётом формул (3.11) и (3.72) даётся выражением:

$$\frac{\rho}{\Delta\rho} = \frac{\rho}{\left(2 \cdot f_0 \cdot b \cdot \frac{h}{R}\right)} \quad (3.74)$$

Полученное выражение позволяет проводить первичный контроль изменения процесса уплотнения порошкового материала в условиях внешнего воздействия при его оптимизации.

Для выяснения степени влияния УЗ-колебаний на параметр качества прессовки и для выявления параметров управления процессом ультразвукового прессования воспользуемся известным выражением для оценки величины действующего значения коэффициента трения покоя  $f_d$  при воздействии (на прижатые друг к другу силой  $N$  тела) перпендикулярно плоскости соприкосновения гармонической колебательной силы с амплитудным значением  $\Phi_0$  [128]. Этот тип воздействия в практике

ультразвукового прессования соответствует случаю радиальных колебаний матрицы пресс формы (рис. 2.5, 2.6).

$$f_d = f \cdot \left(1 - \frac{\Phi_0}{N}\right) \quad (3.75)$$

В рассматриваемом случае силой прижима является сила бокового давления

$$N = P_0 \cdot S_0 = P_0 \cdot \xi \cdot S_0 \quad (3.76)$$

Амплитудное значение колебательной силы запишем через параметры колебательной системы:

$$\Phi_0 = E_{ст} \cdot \frac{2 \cdot A}{\lambda} \cdot S_0 \quad (3.77)$$

где  $E_{ст}$  – модуль продольной упругости материала оснастки, передающей колебания порошковому телу (обычно это сталь);  $A$  – действующее значение амплитуды колебательного смещения в области соприкосновения;  $\lambda$  – длина УЗ- волны в материале волновода;  $S_0$  – площадь поверхности соприкосновения.

Поскольку длина УЗ-волны равна отношению УЗ-скорости  $C$  к частоте колебаний  $\zeta$ , то, подставив соответствующие параметры в выражение для действующего значения коэффициента трения, получим:

$$f_d = f \cdot \left[1 - 2 \cdot E_{ст} \cdot \frac{A}{C_{ст}} \cdot \frac{\zeta}{P_0 \cdot \xi}\right] \quad (3.78)$$

Как видно из (3.78), действующее значение коэффициента трения тем меньше, чем больше амплитуда и частота УЗ-колебаний и чем меньше давление прессования и коэффициент бокового давления.

С помощью (3.78), используя (3.11), можно записать выражение для параметра качества прессовки:

$$\frac{\rho}{\Delta\rho} = \frac{\rho}{2 \cdot b \cdot \left(\xi \cdot f \cdot \frac{h}{R} - 2 \cdot E_{ст} \cdot \frac{h}{R} \cdot \frac{A}{C_{ст}} \cdot \frac{\zeta \cdot f}{P_0}\right)} \quad (3.79)$$

В процессе УЗ-прессования колебаниями, направленными вдоль оси прессования (рис. 2.7) при условии, что прессовка колеблется с той же амплитудой, выражение для коэффициента трения выглядит так [128]:

$$f_d = f \cdot \left(1 - \frac{\Phi_0}{N \cdot f}\right) \quad (3.80)$$

Аналогично (3.78) получим

$$f_d = f - 2 \cdot E_{ст} \cdot \frac{A}{C_{ст}} \cdot \frac{\zeta \cdot S_0}{P_0 \cdot \xi \cdot S_0} = f - 2 \cdot E_{ст} \cdot \frac{A}{C_{ст}} \cdot \frac{\zeta \cdot R}{P_0 \cdot \xi \cdot 2 \cdot h} \quad (3.81)$$

где  $S_0$  – гидравлическая площадь;  $S_6$  – площадь боковой поверхности прессовки.

Выражение для параметра качества в этом случае будет иметь вид:

$$\frac{\rho}{\Delta\rho} = \frac{\rho}{2 \cdot b \cdot \left( f \cdot \xi \cdot \frac{h}{R} - E_{\text{ст}} \cdot \frac{A}{C_{\text{ст}}} \cdot \frac{\zeta}{P_0} \right)} \quad (3.82)$$

Сравнивая выражения (3.79) и (3.82), найдём условия, при которых тот или иной способ подведения УЗ-колебаний более эффективен.

Если  $\left( 2 \cdot \frac{h}{R} \cdot f > 1 \right)$ , то есть при текущей величине фактора формы большей, чем текущая величина обратного значения удвоенного коэффициента пристенного трения, радиальные колебания матрицы (рис. 2.5, 2.6) являются более эффективными, чем колебания, направление колебательного смещения которых параллельно оси прессования (рис. 2.7). Условия эффективности УЗВ с различной ориентацией колебательного смещения относительно оси прессования можно записать следующим образом:

эффективны радиальные колебания прессовки:

$$\frac{h}{R} > \frac{1}{2 \cdot f}, \quad (3.83)$$

эффективны осевые колебания прессовки:

$$\frac{h}{R} < \frac{1}{2 \cdot f}.$$

Следует заметить, что значение коэффициента пристенного трения большинства порошков, применяемых в практике прессования, лежит в пределах от 0,1 до 0,4, что по условию (3.83) соответствует величинам  $h/R$  от 5 до 1,25. Таким образом, в каждом конкретном случае для эффективного снижения сил пристенного трения следует определять способ подведения ультразвуковых колебаний к пресс-инструменту. Однако низкими значениями коэффициента пристенного трения характеризуются пластичные порошки с большим содержанием связки, которые уплотняются хорошо без всякого воздействия извне. Кроме того, проблемы пропрессовки порошковых изделий существенно сказываются на качестве конечного изделия, начиная с величины фактора формы  $h/R \approx 2$  и выше [203]. С учётом приведённых доводов можно сказать, что в практике ультразвукового прессования тонкодисперсных порошков керамического состава без загрязняющих технологических примесей (смазок и пластификаторов) в большинстве случаев более эффективной для

снижения сил пристенного трения является схема подведения колебаний, ориентированных перпендикулярно оси прессования.

Введём понятие эффективности применения УЗВ в процессе прессования. Будем оценивать эту эффективность по величине отношения параметра качества прессовки, полученной с применением УЗВ, к параметру качества прессовки такой же массы, полученной в тех же условиях, но без воздействия.

$$\Theta = \frac{\rho_{\text{уз}}}{\Delta\rho_{\text{уз}}} \cdot \frac{\Delta\rho}{\rho} \quad (3.84)$$

Исходя из приведённых ранее доводов об эффективности способов подведения колебаний по отношению к оси прессования, будем рассматривать случай радиальных колебаний матрицы пресс-формы.

$$\Theta = \frac{\rho_{\text{уз}} \cdot b \cdot \xi \cdot t}{b_{\text{уз}} \cdot t_{\text{уз}} \cdot \rho \cdot \xi_{\text{уз}} \cdot \left( 1 - 2 \cdot E_{\text{ст}} \cdot \frac{A}{C_{\text{ст}}} \cdot \frac{\zeta}{P_0 \cdot \xi_{\text{уз}}} \right)} \quad (3.85)$$

Для снижения сил пристенного трения ультразвуковые колебания определённой частоты и амплитуды имеет смысл применять в процессе прессования, если параметр  $\Theta > 1$ . То есть при выполнении условия

$$\rho_{\text{уз}} \cdot b \cdot \xi \cdot t > b_{\text{уз}} \cdot t_{\text{уз}} \cdot \rho \cdot \xi_{\text{уз}} \cdot \left( 1 - 2 \cdot E_{\text{ст}} \cdot \frac{A}{C_{\text{ст}}} \cdot \frac{\zeta}{P_0 \cdot \xi_{\text{уз}}} \right) \quad (3.86)$$

В полученном неравенстве доступным для управления комплексным параметром УЗВ является произведение амплитуды колебаний на их частоту ( $A\zeta$ ). Отсюда с учётом того, что ( $R_{\text{уз}}=R$ ) и ( $t/t_{\text{уз}}=h/h_{\text{уз}}$ ), можно записать условие эффективного УЗВ на прессовку в процессе компактирования:

$$A \cdot \zeta > \frac{1}{2} \cdot C_{\text{ст}} \cdot \frac{P_0}{E_{\text{ст}}} \cdot \left( \xi_{\text{уз}} - \xi \cdot \frac{h}{h_{\text{уз}}} \cdot \frac{b}{b_{\text{уз}}} \cdot \frac{\rho_{\text{уз}}}{\rho} \right) \quad (3.87)$$

Выражение (3.87) после проведения экспериментов по снятию кривых уплотнения позволяет определить необходимые для эффективного снижения сил пристенного трения параметры УЗВ в процессе прессования порошкового тела при радиальных колебаниях матрицы пресс-формы.

Таким образом, для исследования процессов компактирования важным этапом является изучение зависимости плотности прессовок от реологических свойств порошкового тела и его частиц, их формы, размеров, гранулометрического состава и параметров межчастичных взаимодействий.

Для анализа поведения порошкового тела при его уплотнении в закрытых пресс-формах и оценки влияния дополнительных технологических факторов и внешнего воздействия на этот процесс пригодна модифицированная безразмерная форма уравнения Бережного (3.5). Найденный однозначный физический смысл входящих в него коэффициентов позволяет проводить осмысленную оптимизацию режимов прессования [111, 201, 202].

Таким образом, из проведённого анализа процессов уплотнения порошков в закрытых жёстких пресс-формах можно сделать следующие выводы:

- Уравнение прессования порошков может быть представлено в безразмерной форме, что облегчает интерпретацию физического смысла входящих в них постоянных коэффициентов. В рассмотренной форме уравнения прессования физический смысл входящих в них постоянных коэффициентов определяется достаточно просто, а граничные условия вполне обоснованы.
- При определении постоянных коэффициентов уравнения прессования можно использовать процедуру аппроксимации набора числовых данных, экспериментально полученной кривой уплотнения порошка  $\rho=f(P)$  или рассчитать аналитически по предложенной методике (табл. 3.2).
- Для расчёта всех параметров предложенной формы уравнения прессования необходимо измерить плотность существенно различных по высоте прессовок, полученных в одной и той же пресс-форме из одного и того же материала при одинаковом давлении прессования, и провести прямое измерение потерь усилия при помощи предложенного устройства (рис. 3.1).
- Полученная форма уравнения прессования является основой для обработки экспериментальных данных компактирования порошковых материалов и оценки эффективности влияния технологических факторов на этот процесс (таких, как давление, мощность УЗВ и т.п.).
- Разработанная методика построения кривых уплотнения в сочетании с предложенной формой уравнения прессования позволяет выделить вклад упругой (обратимой) и пластической (необратимой) составляющих в общем процессе уплотнения порошкового материала, провести анализ напряжённо – деформированного состояния порошкового тела и выявить зависимость основных технологических параметров прессовки от её реологических свойств, в частности, коэффициентов бокового давления, внутреннего тре-

ния, упругого последствия в различных направлениях, модуля продольной упругости и скорости звука в прессовках.

- Проведённый анализ параметров межчастичных связей в порошковом теле в зависимости от его плотности и давления прессования позволил вывести уравнение (3.70), которое может быть использовано для моделирования процессов упаковки частиц порошка под действием внешней нагрузки, и выражение (3.73) для оптимизации параметров технологического воздействия на порошковое тело в процессе уплотнения.
- Определены аналитические условия эффективности применения ультразвуковых колебаний и схем их подведения в процессе компактирования в виде зависимости пороговых значений амплитуды и частоты ультразвуковых колебаний от параметров состояния порошкового тела и давления прессования. Из экспериментальных данных кривых уплотнения по выражению (3.86) определяются параметры УЗВ, приводящие к эффективному снижению сил пристенного трения в процессе прессования порошкового тела при радиальных колебаниях матрицы пресс-формы.

Таблица.3.2

Последовательность определения параметров модифицированного уравнения прессования

Искомый параметр	Измеряемый параметр	Расчетная формула.	Примечание, способ определения
Коэффициент $a$ уравнения прессования (3.3)	–	$a=1$	Равен относительной теоретической плотности материала прессовки.
Перепад плотности прессовки на расстоянии $h$ по её высоте вдоль оси прессования $\Delta\rho$	Относительные плотности $\rho_1$ и $\rho_2$ двух прессовок различной высоты $h_1$ и $h_2$ , отпрессованных при одинаковом давлении.	$\Delta\rho = 2 \cdot \frac{\rho_2 - \rho_1}{h_1 - h_2} \cdot h$	Изготовление двух прессовок и измерение величин их средней относительной плотности.
Относительные потери усилия прессования $F_{тр}/F_0$	Потери давления прессования $\Delta P$ .	$\frac{F_{тр}}{F_0} = \frac{\Delta F}{F_0} = \frac{\Delta P}{P_0}$	Прямое измерение $\Delta P$ мессдозой или осевым смещением матрицы
Коэффициент $b$ уравнения прессования (3.3)	-	$b = \frac{\Delta\rho}{F_{тр} / F_0}$	Характеризует меру уплотняемости порошкового материала
Уровень критического давления. $P_{кр}$	Относительная плотность прессовки $\rho$ , изготовленной при давлении $P_{пр}$ .	$P_{кр} = P_{пр} \cdot \exp\left(\frac{1-\rho}{b}\right)$	Давление, при котором плотность прессовки равна единице. Предел текучести материала порошка.

## Глава 4. Физические эффекты, связанные с ультразвуковым компактированием

В данной главе излагаются и систематизируются экспериментальные результаты исследований эффектов УЗ-компактирования различных керамических порошков. Изучаются свойства прессовок в зависимости от условий УЗ-компактирования: плотность, пористость, зернистость, микроструктура, параметры кристаллической решетки, механические свойства. Рассматриваются физические эффекты, обусловленные ультразвуковым воздействием при компактировании порошков.

### 4.1. Распространение ультразвука в среде нанопорошков переменной плотности

Процесс распространения ультразвука в объёме сухого нанокристаллического порошка переменной плотности состоит из многих последовательно или параллельно протекающих эффектов.

Процесс воздействия ультразвука на прессуемый сухой НП включает зависимость скорости звука от давления прессования.

Зависимость скорости звука в порошковом теле  $C$  от давления прессования  $P$  в случае упругого контакта частиц имеет вид [167]:

$$C^2 = \left[ \frac{3}{4} \pi \cdot P(1 - \nu_0^2) \right]^{1/3} \frac{E_0^{2/3} (1 - \nu) \rho^{n-5/3}}{(1 + \nu)(1 - 2\nu) \rho_0} \quad (4.1)$$

Здесь

$$n = \frac{\ln \frac{\beta E}{E_0}}{\ln \rho} \quad (4.2)$$

$$E(P) = \Delta P \frac{h}{\Delta h} \quad (4.3)$$

$$\beta = \frac{2x}{d} = \sqrt[3]{\frac{3\pi P(1 - \nu_0^2)}{4E_0 \rho^2}} \quad (4.4)$$

$$\nu = \nu_0 \rho \quad (4.5)$$

В (4.3)–(4.7)  $\nu_0$ , и  $E_0$  – коэффициент Пуассона и модуль Юнга материала порошка;  $\nu = \nu(P)$  и  $E = E(P)$  – текущие значения этих параметров в

прессуемом порошковом теле;  $\rho_0$  – плотность материала частиц НП;  $\rho = \rho/\rho_0$  – относительная плотность прессуемого порошка;  $\rho$  – его текущая плотность;  $\Delta h$  – уменьшение высоты прессовки  $h$  при соответствующем повышении давления прессования  $\Delta P$ ,  $x$  – средний радиус площадки упругого контакта двух частиц НП диаметром  $d$ .

Основные параметры УЗ-воздействия на НП определяются из известных соотношений [132, 205]:

колебательная скорость смещения частиц порошка при УЗ-частоте  $\omega=2\pi\zeta$ :

$$v = \omega\kappa = 2\pi\zeta\kappa, \quad (4.6)$$

амплитуда звукового давления на частицы порошка:

$$p = v\rho C; \quad (4.7)$$

интенсивность (удельная мощность) УЗК:

$$I = \frac{\rho \cdot C(\omega \cdot x)^2}{2} = \frac{pv}{2}, \quad (4.8)$$

акустическое сопротивление порошка:

$$z = \rho C; \quad (4.9)$$

коэффициент затухания УЗ-колебаний в порошке:

$$\alpha = \pi k \zeta / C \quad (4.10)$$

$$K = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad (4.11)$$

В (4.6)–(4.11)  $\zeta$  – частота УЗК ( $\nu$  – циклическая частота);  $\kappa$  – колебательное смещение частиц НП, пропорциональное амплитуде УЗК  $A_{УЗК}$  (поскольку  $A_{УЗК} \sim \sqrt{I}$ , а  $I \sim \kappa^2$ );  $k$  – коэффициент внутреннего трения,  $K$  – модуль объемной упругости (всестороннего сжатия) порошкового тела.

*Акустические течения в НП отсутствуют, когда колебательное смещение наночастиц порошка под воздействием ультразвука  $\kappa$  не превышает их средний размер  $d$ :*

$$|\kappa| \leq d. \quad (4.12)$$

В этом случае, согласно (4.6), при  $\zeta=20$  кГц колебательная скорость частиц НП дисперсностью  $d=100$  нм не превышает величины  $v=2\pi\zeta\kappa=2\pi\zeta d=1,26 \cdot 10^{-2}$  м/с.

*Критическая интенсивность УЗК, до которой в порошке отсутствуют акустические течения и выполняется условие (4.12), определяется из (4.8):*

$$I_c = \frac{\rho \cdot C(\omega \cdot d)^2}{2} \quad (4.13)$$

В (4.1)–(4.13) модуль Юнга  $E$  и скорость звука  $C$ , плотность  $\rho(P)$  в НП зависят от дисперсности порошка и давления прессования  $P$  [45, 72, 166].

Таким образом, в процессе прессования порошка под УЗ-воздействием скорость звука  $C$  и связанные с ней параметры  $p$ ,  $I$ ,  $z$ ,  $\alpha$ ,  $K$  сложным образом зависят от  $d$  и  $P$ , т.е. дисперсность прессуемого порошка существенно влияет на абсолютные значения указанных параметров.

#### **4.2. Изменение акустических характеристик в компактируемом нанопорошке**

Вид зависимостей скорости и затухания мощного ультразвука в НП YSZ ( $ZrO_2$ –5вес%  $Y_2O_3$ ) со средним размером частиц  $d \approx 150$  нм в процессе его прессования определялся исходя из экспериментально полученных кривых уплотнения  $\rho(P)$ . Исследовали плазмохимический НП YSZ с чешуйчатой формой частиц.

Одноосное прессование проводили в стальной цилиндрической пресс-форме, к матрице которой в радиальном направлении подводится УЗ-колебания (рис. 2.11). Частота УЗК составляет 21,5 кГц. Амплитуда  $A_{УЗК}$  и интенсивность УЗ-воздействия на прессуемый порошок задаётся изменением выходного напряжения  $U_{УЗВ}$  от 12 до 150 В (и соответственно, выходной электрической мощности УЗ-генератора  $W$  в диапазоне от 0,25 до 3 кВт) (табл. 4.1). Коэффициент использования электрической мощности в применяемой акустической оснастке составляет около 30%. В случае обычного статического одноосного одностороннего прессования  $W=0$ .

Таблица 4.1

Амплитуда колебаний стенки матрицы пресс-формы  $A_{УЗК}$  при заданных выходной мощности  $W$  и выходном напряжении  $U_{УЗВ}$  УЗ-генератора

$W$ , кВт	0	0,25	0,5	1	1,5	2	3
$U_{УЗВ}$ , В	0	12	25	50	75	100	150
$A_{УЗК}$ , мкм	0	1	2	5	10	15	20

Давление прессования  $P$  повышается до значения 744 МПа. Внутренний диаметр матрицы составляет  $D=10$  мм, масса навесок порошка  $M=0,65$  г.

После извлечения прессовок из пресс-формы измеряется их диаметр  $D_p$  и определяется упругое последствие по диаметру – параметр, характеризующий уровень внутренних напряжений в прессовке:

$$\delta_D = 100 \frac{D_p - D}{D} \cdot \% \quad (4.14)$$

Все спрессованные образцы спекаются одновременно, в воздушной среде при 1650 °С.

На рисунке 4.1 в полулогарифмическом масштабе представлены кривые уплотнения  $\rho(P)$  в области малых давлений, где для каждой кривой наблюдается характерная точка перегиба [65] с соответствующим значением некоторого характерного давления  $P_c$ , при котором наблюдается качественный переход от упругого поведения порошкового тела к упруго-пластическому. В диапазоне  $P > 100$  МПа ход зависимостей монотонный и в данном масштабе практически линейный (врезка на рис. 4.1).

Значение  $P_c$  для каждой кривой уплотнения в области  $P = 6 \div 50$  МПа определялось как точка перегиба этих кривых (рис. 4.1), или по величине максимума производной плотности по давлению:

$$\frac{d\rho(P)}{dP} = \left[ \frac{d\rho(P_c)}{dP} \right]_{\max} \quad (4.15)$$

Изменение  $P_c$  в зависимости от  $W$  показано на рисунке 4.2.

На рисунке 4.3 показаны зависимости модуля объемной упругости  $K(P)$  прессуемого порошка, рассчитанные по (4.13), (4.5), (4.7).

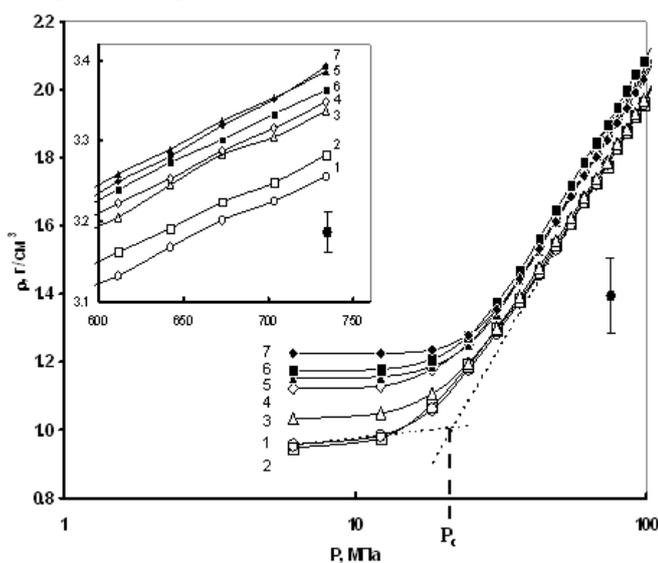


Рис. 4.1. Кривые уплотнения НП YSZ при статическом прессовании без УЗ-воздействия (1) и при УЗ-воздействии различной мощности:  $W=0,25$  кВт (2),  $W=0,5$  кВт (3),  $W=1$  кВт (4),  $W=1,5$  кВт (5),  $W=2$  кВт (6),  $W=3$  кВт (7) [68]

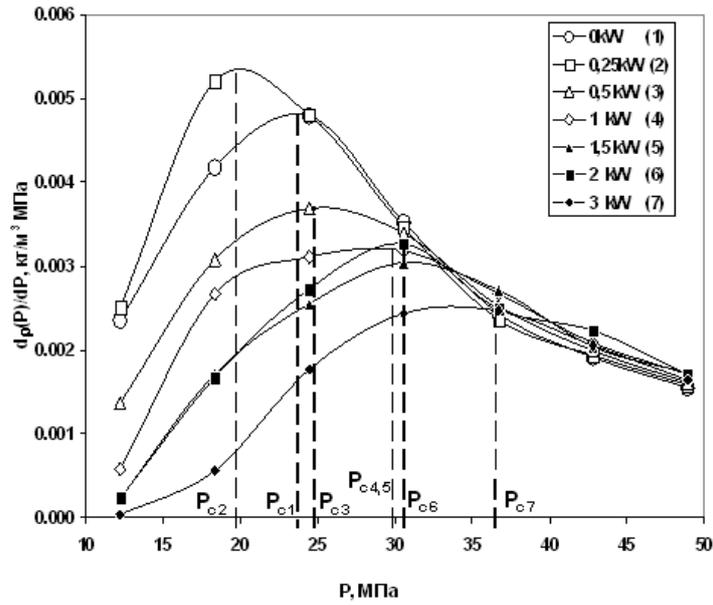


Рис. 4.2. Значения характерного давления  $P_c$  для различных режимов УЗ-прессования НП YSZ [161]

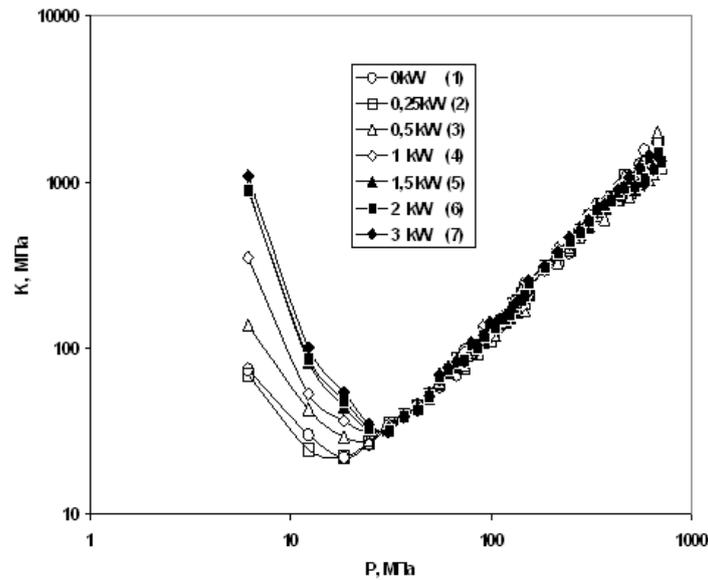


Рис. 4.3. Модуль объемной упругости  $K$  прессуемого НП YSZ [161]

По (4.1)–(4.5), (4.10), (4.13) и экспериментальным данным  $\rho=\rho(P)$  рассчитано семейство зависимостей  $C(P)$ ,  $\alpha(P)$  и  $I_c(P)$  при различных уровнях УЗ-мощности  $W$ . Коэффициент внутреннего трения для НП  $ZrO_2$  ( $d=100$  нм)  $k=1,5$  [72]. Результаты расчётов представлены на рисунке 4.4 (для уровня  $W=1$  кВт), рисунке 4.5.

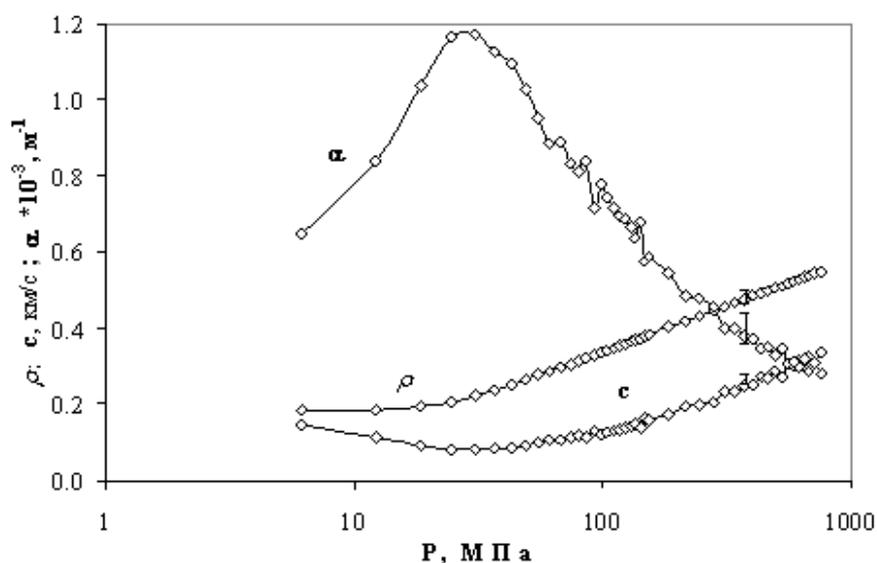


Рис. 4.4. Зависимости скорости звука  $C(P)$ , затухания ультразвука  $\alpha(P)$ , относительной плотности в случае УЗ-прессования НП YSZ ( $W=1$  кВт) [161]

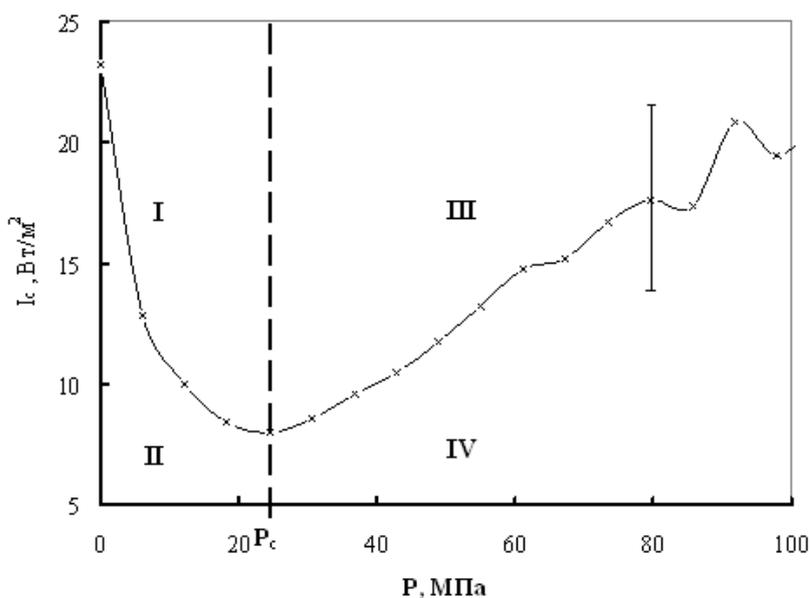


Рис. 4.5. Критическая интенсивность УЗ-колебаний  $I_c(P)$  в НП YSZ [112]

### 4.3. Механизмы воздействия мощного ультразвука на компактируемый нанопорошок

Обращают на себя внимание следующие особенности кривых уплотнения (рис. 4.1):

1. Значения характерного давления  $P_c$  для точек перегиба кривых уплотнения имеют тенденцию к возрастанию с увеличением уровня мощности УЗК, за исключением  $W=0,25$  кВт (рис. 4.2, табл. 4.2).

Таблица 4.2

Влияние мощности УЗК на параметры прессовок НП YSZ и спечённой керамики

Мощность УЗК $W$ , кВт	0 (статическое прессование)	0,25	0,5	1	1,5	2	3
Характерное давление прессования НП $P_c$ , $\pm 5$ МПа	24	20	25	30	30	31	37
Плотность прессовок, $\pm 0,07$ г/см <sup>3</sup>	3,26	3,28	3,34	3,35	3,39	3,36	3,39
Плотность спечённой керамики, $\pm 0,07$ г/см <sup>3</sup>	5,23	5,41	5,58	5,63	5,60	5,35	5,32
Упругое последствие прессовок $\delta_D$ , %	0,57	0,57	0,52	0,45	0,40	0,27	0,25

2. С ростом мощности УЗ-колебаний уменьшается угол наклона кривой уплотнения на начальном участке прессования, и для значений  $W=1,5-3$  кВт в указанной области кривые практически параллельны оси давлений.

3. Несмотря на идентичные начальные условия прессования НП во всех экспериментах, текущая плотность порошкового тела на начальном этапе прессования проявляет зависимость от уровня мощности УЗК (на рис. 4.1 семейство кривых уплотнения 1–7 «расщепляется» в области малых  $P$  пропорционально величине  $W$ , кроме минимального уровня  $W=0,25$  кВт).

Наблюдаемое поведение кривых уплотнения можно объяснить, если предположить, что энергия УЗ-воздействия создает определенный энергетический барьер для уплотнения насыпного порошка.

На этой стадии прессования НП представляет собой квазиупругую газодисперсную среду, характеризующуюся соответствующими значениями модуля всестороннего сжатия  $K(P)$  (рис. 4.3), скорости и поглощения звука  $C(P)$  и  $\alpha(P)$  (рис. 4.4). Если в статическом состоянии исходный НП имеет некоторый коэффициент сцепления, определяемый уравнением статики сыпучей среды (законом Кулона) [73], то УЗК возбуждают колебательные смещения частиц порошка к и возникает коле-

бательная составляющая упругих связей между частицами НП, физически представляющая собой жесткость сцепления частиц НП  $\varepsilon$ :

$$\varepsilon = m\omega_0^2, \quad (4.16)$$

где  $\omega_0$  – собственная частота колебаний частицы НП массой  $m$  в УЗ-поле.

Тем самым УЗ-воздействие определенным образом структурирует порошковое тело, переводя его из среды, состоящей из дискретных частиц, в колеблющийся континуум, имеющий более высокий модуль объемной упругости (рис. 4.3). Объем такого колеблющегося континуума обратно пропорционален коэффициенту затухания звука в порошке  $\alpha$ . Для преодоления упругости колеблющегося порошка требуются более высокие значения давления прессования  $P > P_c$  (рис. 4.1, 4.2; табл. 4.2). Поэтому до достижения  $P_c$  плотность колеблющегося порошка слабо зависит от  $P$  (начальные участки кривых 3–7 на рисунке 4.1), в отличие от статического прессования (кривая 1).

На начальных стадиях прессования существенно изменяются условия прохождения ультразвука через рыхлое порошковое тело: свободно насыпанный порошок ведет себя как газодисперсная среда, в которой ультразвуковые колебания эффективно затухают, а после формирования порошкового материала при  $P = P_c$  в деформируемое сжимаемое тело создаются условия для прохождения звука через прессовку как в твердом пористом теле. Такой вывод подтверждает немонотонное поведение скорости и поглощения УЗК на рисунке 4.4.

В процессе повышения плотности порошкового тела меняется и длина проходящей через него ультразвуковой волны. В какой-то момент состояния порошкового тела величина длины волны или амплитуды колебательного смещения может совпасть (или стать кратным) с одним из его характерных размеров (размер частицы, агломерата или самой прессовки).

Таким образом, в процессе УЗ-компактирования НП могут возникать квазирезонансные состояния, при которых ультразвук наиболее интенсивно влияет на межчастичные взаимодействия и приводит к плотной укладке частиц. В результате наблюдается существенное воздействие УЗ-колебаний на плотность прессовок. Сразу же после подведения ультразвука к пресс-форме, когда еще не прикладывалось статическое давление прессования, экспериментально наблюдался сдвиг пуансона – тем больший, чем больше была мощность  $W$ , что отражалось в заметном повышении плотности прессовок пропорционально уровню мощности УЗК (расщепление начальных участков кривых уплотнения на рисунке 4.1). Объясняется указанный факт уменьшением межчастичного и

пристенного трения в порошке, находящемся в поле УЗ-колебаний [128, 206].

На начальном этапе прессования при УЗ-колебаниях малой интенсивности ( $W=0,25$  кВт) наблюдалась меньшая плотность НП, чем при обычном статическом прессовании (кривые 2, рис. 4.1, рис. 4.2.). В этом случае ультразвуковому воздействию от стенок матрицы подвергается лишь тонкий внешний слой НП вследствие большого затухания звука малой мощности [206]. Тогда уменьшение межчастичного трения в объеме прессовки не существенно, а повышение упругости озвученного внешнего слоя препятствует уплотнению порошка в области малых  $P$ .

Однако, конечная плотность прессовок НП, и особенно спеченной из них керамики, однозначно не коррелирует со значением  $W$  (врезка на рис. 4.1, табл. 4.2). Максимальная плотность прессовок НП  $\rho=3,4$  г/см<sup>3</sup> (56% от теоретической плотности циркониевой керамики тетрагональной модификации) достигается в случаях  $W=1,5$  кВт и 3 кВт, но в керамике максимальная плотность 5,6 г/см<sup>3</sup> соответствует образцам, спрессованным при  $W=1$  кВт.

Приведенные данные указывают, что УЗ-воздействие в процессе прессования существенно влияет на плотность керамики, но максимальная плотность прессовки не всегда обеспечивает максимальную плотность керамики. Очевидно, определяющим фактором является равномерность плотности в прессовке. В зависимости от мощности  $W$ , влияющей на возникновение акустических течений в НП, ультразвук может как гомогенизировать прессовку, так и создавать в ней градиенты плотности. Таким образом, важное значение имеет величина интенсивности (удельной мощности) УЗ-колебаний (4.8), которая может быть больше или меньше критической величины  $I_c$ , определяемой по (4.13).

На рисунке 4.5 представлена зависимость  $I_c(P)$  для прессуемого НП. При  $P < P_c$  в случае УЗ-воздействия высокой интенсивности  $I > I_c$  (область **I** на рис. 4.5) происходит эффективное поглощение ультразвука в порошковом теле (рис. 4.4) и диссипация звуковой энергии приводит к разрушению агломератов, повышению дисперсности порошка с изменением морфологии частиц и с их механоактивацией. Этому также способствует массоперенос частиц НП, происходящий благодаря возникновению акустических течений.

При воздействии УЗК малой интенсивности  $I < I_c$  (область **II** на рис. 4.5) акустические течения отсутствуют, и в условиях снижения сил межчастичного и пристенного трения происходит равномерная взаимная укладка частиц НП в прессовке.

После мощного УЗ-воздействия на НП при дальнейшем прессовании ( $P > P_c$ ,  $I > I_c$ , область **III** на рис. 4.5) экспериментально наблюдалось бо-

лее заметное уменьшение упругого последействия  $\delta_D$  с 0,40% до 0,27% (табл. 4.2), что объясняется значительным изменением упруго-пластических свойств частиц НП под влиянием мощного ультразвука. В данном случае возможно проявление акустопластического эффекта Блага-Ланженеккера, когда УЗ-воздействие на статически деформируемый материал приводит к повышению пластичности последнего [133, 207–209]. Однако, при относительно больших амплитудах колебательного смещения частиц НП  $|k| \geq d$  распределение плотности в объеме прессовки становится неравномерным, что отражается в уменьшении плотности спеченной керамики (табл. 4.2).

При  $P > P_c$  поглощение ультразвука в порошковом теле происходит в меньшей степени вследствие увеличения коэффициента сцепления порошка. Диссипация звуковой энергии в условиях  $|k| \leq d$  ( $I < I_c$ , область IV на рис. 4.5) способствует активации контактной поверхности частиц; в то же время порошок равномерно уплотняется. Колебания частиц НП под действием звукового давления  $p$  препятствуют их коагуляции даже в плотной прессовке, предотвращая пластическую деформацию частиц на конечном этапе прессования. Указанные эффекты способствуют сохранению наночастиц порошка в плотных прессовках как зародышей кристаллизации для последующего спекания нанокерамики. Зернистость циркониевой керамики, спеченной из статически спрессованного НП, составила 0,8 мкм, а в случае УЗ-прессования – 0,3 мкм, когда наблюдалась также и субзеренная структура нанокерамики с толщиной слоев в зерне от 20 до 100 нм [118, 113, 210–212].

Исходя из данных таблицы 4.2, в проведенных экспериментах значению  $I_c$  соответствовала мощность УЗ-генератора  $1 \text{ кВт} \leq W_c \leq 1,5 \text{ кВт}$ .

В таблице 4.3 сравниваются значения параметров  $C$ ,  $p$ ,  $z$ ,  $\alpha$ ,  $I_c$ , рассчитанные по уравнениям (4.1)–(4.10), (4.13) для ультрадисперсного ( $d=100$  нм) и крупнодисперсного ( $d=10$  мкм) порошков диоксида циркония: свободно насыпанных ( $P=0$ ) и при  $P=740$  МПа.

Из таблицы 4.3 следует, что для плотного прессования НП значение  $I_c$  существенно меньше, чем для крупнодисперсного порошка, несмотря на то, что условия прохождения звука в НП хуже (скорость  $C$  меньше, а затухание звука  $\alpha$  больше, чем в крупнодисперсном порошке). Это означает, что для плотного компактирования НП достаточно небольшой интенсивности УЗ-воздействия. Этот вывод подтверждают кривые уплотнения (врезка рис. 4.1, табл. 4.2): уже при УЗ-воздействии на НП от  $W=0,25$  кВт плотность компакта повышалась по сравнению со случаем статического прессования.

Таблица 4.3

Параметры УЗ-воздействия на порошок YSZ различной дисперсности

Параметр	Свободно насыпанный порошок		Давление прессования P=740 МПа	
	d=0,1 мкм	d=10 мкм	d=0,1 мкм	d=10 мкм
C, м/с	265	321	338	423
p, кПа	3,69	1,91	14,21	8,66
z, МПа·с/м	0,294	0,152	1,13	0,688
$\alpha$ , м <sup>-1</sup>	355,7	117,3	279,1	89,1
I <sub>c</sub> , кВт/м <sup>2</sup>	0,023	1,2	0,089	5,44

В большинстве практических случаев НП имеют некоторое распределение частиц и агломератов по размерам – от нескольких нанометров до единиц и десятков микрон (рис. 4.6). Ультразвук затухает в этой среде, которая ещё и изменяет свою плотность под действием давления прессования. Поэтому чем больше растёт сцепляемость частиц при уплотнении, тем на большее расстояние будет проникать ультразвук в прессовку, и на этом расстоянии всегда найдутся частицы такого размера, которые соответствуют амплитуде затухающей УЗ-волны. Максимальная амплитуда  $A_{УЗК}$  зависит от мощности  $W$  (табл. 4.1), но это действующее значение амплитуды стенки матрицы пресс-формы, которое будет уменьшаться до нуля на расстоянии затухания волны в прессуемом НП.

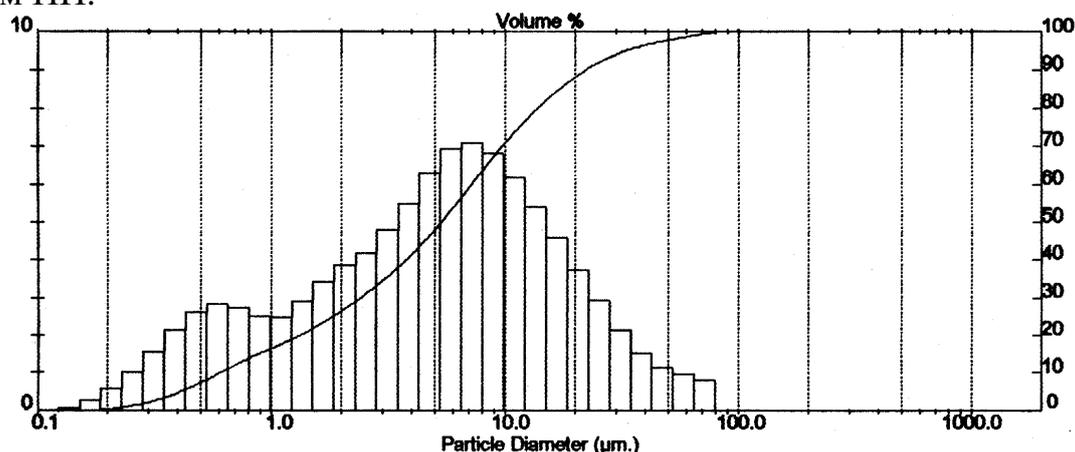


Рис. 4.6. Гистограмма распределения по размерам частиц и агломератов исследуемого НП YSZ, полученная методом LALLS [112]

Таким образом, в условиях затухания ультразвука определённой мощности в порошковом теле всегда найдётся область, где размеры частиц полидисперсного НП сопоставимы с их колебательным смеще-

нием и амплитудой УЗ-воздействия (или кратны ей). Такое квазирезонансное поведение означает отсутствие акустических течений при уменьшении межчастичного и пристенного трения в процессе прессования, что способствует равномерной укладке частиц в прессовке.

#### 4.4. Эффективность способов ориентации колебательного смещения относительно оси прессования

Для выяснения степени эффективности способов подведения ультразвуковых колебаний в процессе прессования порошковых материалов оценивалась плотность прессовок НП  $3Y-ZrO_2$ , полученных в ультразвуковых пресс-формах различной конструкции. Прессование проводилось давлением 749 МПа при различных уровнях мощности УЗВ.

Подведение ультразвуковых колебаний в направлении, перпендикулярном оси прессования (радиальное подведение) производилось в пресс-форме, запрессованной в экспоненциальный стержневой волновод (оснастка I типа, рис. 2.8). Ультразвуковое компактирование с ориентацией колебаний, совпадающей с осью прессования (осевое подведение), проводилось в специально разработанной пресс-форме (оснастка II типа, рис. 2.9). Диаметры рабочей полости пресс-форм обоих типов были одинаковы и равны 10 мм.

Из усредненных результатов эксперимента (табл. 4.4, рис. 4.7) видно, что ход полученных кривых для образцов, изготовленных с применением УЗВ одинаков. Это указывает на схожесть эффектов влияния на пристенное трение разнонаправленных ультразвуковых колебаний в процессе уплотнения порошкового материала. Действительно, эффект снижения сил трения под действием ультразвука наблюдается при любой ориентации колебательного смещения относительно трущихся поверхностей. Отличие значений относительной плотности при  $W=0$  кВт объясняется различием способов уплотнения (одно и двухстороннее), которые были реализованы в оснастках разных типов.

Таблица 4.4

Плотность образцов, спрессованных из НП  $3Y-ZrO_2$  в ультразвуковой оснастке с различной ориентацией колебательного смещения

Ориентация колебаний	Мощность УЗВ (W)						
	0 кВт	0.25 кВт	0.5 кВт	1 кВт	1.5 кВт	2 кВт	3 кВт
Поперёк оси прессования	0.534	0.538	0.547	0.549	0.555	0.551	0.556
Вдоль оси прессования	0.541	–	0.538	0.539	0.543	0.541	0.545

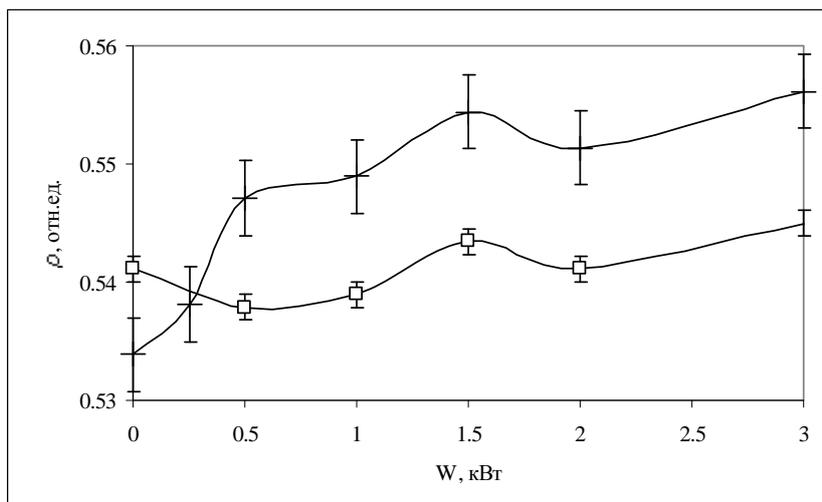


Рис. 4.7. Зависимость относительной плотности прессовок  $3Y-ZrO_2$ , полученных с применением ультразвуковых колебаний различной ориентации от уровня мощности УЗВ: (+ – радиально-подведённые УЗК; □ – продольно-подведённые УЗК)

УЗВ в осевом направлении является менее эффективным для уплотнения, чем в направлении, перпендикулярном оси прессования. Несмотря на схожесть механизмов влияния УЗВ различной ориентации (снижение пристенного трения) существует дополнительный фактор, который негативно отражается на процессе уплотнения. При этом указанный фактор слабо зависит от мощности УЗВ, так как степень его отрицательного влияния остаётся постоянной при любом уровне мощности, начиная с  $W=0,25$  кВт. По-видимому, этим фактором является процесс интенсивного заполнения зазора между пуансоном и матрицей пресс-формы частицами НП под действием транспортного эффекта [128], возникающего вдоль продольно колеблющейся боковой поверхности матрицы. Значительное количество частиц порошка, попавших в зазор между пуансоном и матрицей, препятствует передаче давления и увеличивает потери усилия прессования на преодоление сил трения.

Снизить интенсивность заполнения порошком зазоров пресс-формы можно применением обильной густой смазки сопрягаемых поверхностей, однако, это неизбежно приведёт к проникновению смазки в порошковое тело и его загрязнению посторонними примесями. Таким образом, *УЗ-прессование нанопорошков с применением продольно-подведённых УЗК с целью получения более плотных прессовок является менее эффективным, чем в случае радиально-подведённых колебаний и требует применения большей мощности или использования прессовой оснастки с минимальными зазорами между трущимися деталями пресс-формы.*

Однако несомненным преимуществом применения продольно-подведённых УЗК является малая чувствительность резонансного состояния пресс-формы (рис. 2.9) к приложению внешней нагрузки [166]. Поэтому использование ультразвуковой пресс-формы такого (II) типа можно рекомендовать для уплотнения грубодисперсных порошков с размером частиц, превышающим размеры допусков общего машиностроения для изготовления деталей пресс-формы.

#### ***4.5. Влияние ультразвукового воздействия на качество прессовки***

Эффективность технологии прессования порошковых материалов должна оцениваться такими свойствами не спеченного компакта, которые с одной стороны, зависят от методов и режимов компактирования, а с другой стороны, имеют определяющее значение для последующих стадий технологического процесса (спекание, механическая обработка и т.п.).

Первичным признаком, по которому судят об эффективности технологии производства изделий, является качество полученных прессовок и процент бракованных. Качество компактов определяется, прежде всего, отсутствием дефектов в изделии (трещины, сколы), наличие которых является неустранимым браком [57]. Кроме этого, промежуточной эксплуатационной характеристикой качества компакта является величина его плотности.

Анализ основных причин возникновения макродефектов различных типов позволяет использовать для оценки склонности прессовок того или иного материала к разрушению на стадии извлечения величину упругого последействия в одном из направлений. Наличие микротрещин в изделиях выявить достаточно сложно, но их появление связано с теми же причинами. Упругое последействие в поперечном направлении находят прямым измерением. Для оценки величины упругого последействия по высоте и диаметру можно воспользоваться выведенными выражениями (3.40), (3.47).

Поскольку проводится анализ эффективности влияния ультразвуковых колебаний на плотность прессовок различных порошков, а прессование производится на разной оснастке при различных давлениях, то в качестве параметра оценки выбирается прирост плотности прессовок относительно соответствующих значений, полученных без применения УЗВ.

Из представленных зависимостей процентного прироста плотности прессовок диаметром 50 мм и высотой ~3 мм плазмохимического НП  $3Y-ZrO_2$  от давления прессования при различных уровнях мощности

УЗВ (рис. 4.8) в пресс-форме с радиальным подведением колебаний (рис. 2.7) видно, что влияние УЗВ на плотность компактов с низким значением отношения высоты к поперечным размерам неоднозначно. Существует уровень воздействия, при котором прирост плотности положителен. Однако положительный прирост плотности наблюдается только при низких значениях давления прессования, когда слабо связанное состояние порошкового тела не препятствует процессам равномерной укладки частиц порошка в условиях снижения сил пристенного и межчастичного трения под действием УЗВ. Увеличение плотности, обусловленное снижением сил пристенного трения в прессовках с малым значением фактора формы, не может быть существенным, поскольку величина площади боковой поверхности (через которую подаются ультразвуковые колебания) такой прессовки меньше величины её гидравлической площади.

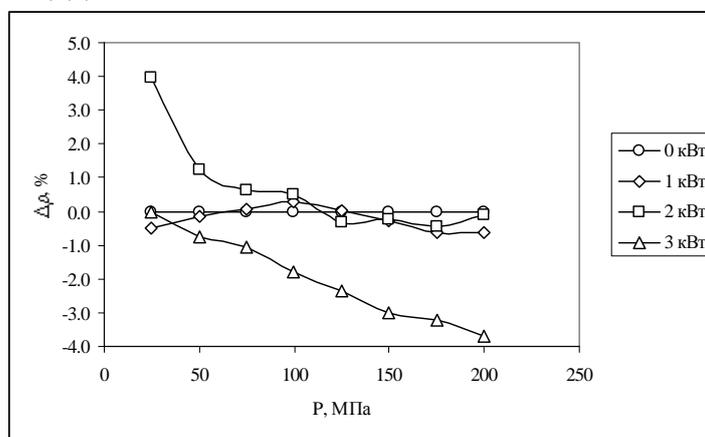


Рис. 4.8. Прирост плотности 50 мм. прессовок НП 3Y-ZrO<sub>2</sub> в зависимости от давления прессования при различных уровнях мощности радиально-подведённых УЗК относительно плотности не озвученных образцов

С использованием выражений (3.40) и (3.47) были рассчитаны значения относительного упругого последействия 50 мм прессовок НП 3Y-ZrO<sub>2</sub> по их высоте и диаметру при различных уровнях давления прессования и озвучивания (рис. 4.9, 4.10). Практически при любом уровне УЗВ величины упругого последействия ниже соответствующей величины для  $W=0$  кВт, что объясняется релаксирующим действием ультразвука на вещество, находящееся в механически напряжённом состоянии и равномерностью распределения плотности (а значит и напряжений) по объёму прессовки. Видно, что значения упругого последействия при некоторых уровнях воздействия может быть снижено на 10%.

Из сравнения различных зависимостей упругого последействия от давления прессования (рис. 4.8–4.10) следует, что для прессовок НП 3Y-ZrO<sub>2</sub> с низким значением фактора формы существует некоторый уро-

вень давления (около 75 МПа) разделяющий диапазон давлений прессования на две части. В каждой из этих частей преобладает свой механизм воздействия колебаний на порошковую среду.

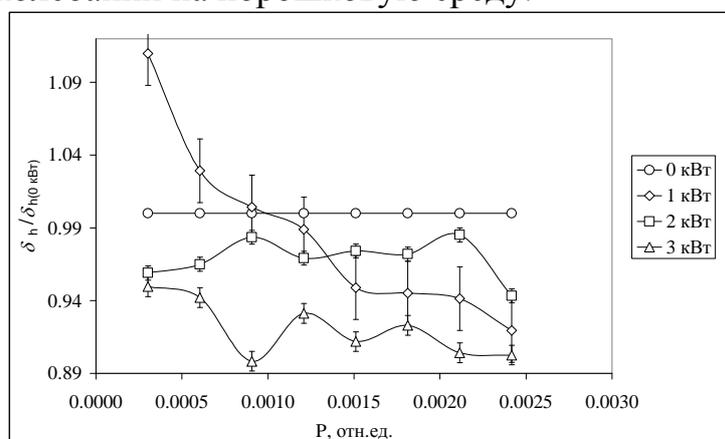


Рис. 4.9. Величина изменения упругого последействия по высоте озвученных прессовок НП 3Y-ZrO<sub>2</sub> относительно упругого последействия прессовок, изготовленных без УЗВ ( $W=0$  кВт)

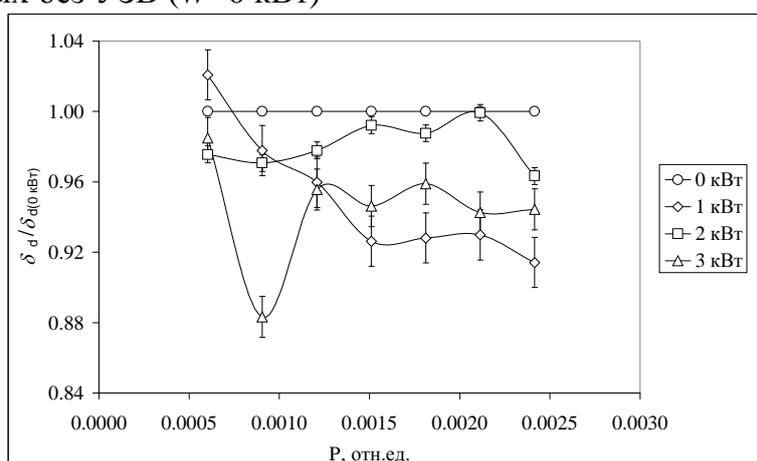


Рис. 4.10. Величина изменения упругого последействия по диаметру озвученных прессовок НП 3Y-ZrO<sub>2</sub> относительно упругого последействия прессовок, изготовленных без УЗВ ( $W=0$  кВт)

До указанного значения давления прессования в слабо связанной порошковой среде под действием колебаний протекают процессы равномерной укладки частиц порошка и разрушения их агломератов. Наблюдается прирост плотности прессовок. Релаксирующее действие колебаний выражено слабо.

По достижении некоторого уровня давления ( $P > 75$  МПа) прессования уменьшение пористости порошкового тела препятствует процессам перераспределения частиц. Однако возросшая связность порошковой среды улучшает условия прохождения ультразвуковых колебаний в глубь образца и способствует протеканию релаксационных процессов в

большем объёме прессовки. Снижаются значения упругого последействия в различных направлениях.

Величина упругого последействия в поперечном направлении зависит от давления прессования. Причём эта зависимость часто не является линейной, а для некоторых порошковых материалов в ней наблюдаются экстремумы (максимумы и минимумы) [121, 122]. Такое поведение указывает на существование двух конкурирующих процессов, каждый из которых вносит свой вклад в величину упругого последействия. С одной стороны с повышением давления прессования растёт упругая составляющая общей деформации порошкового тела; с другой стороны с повышением плотности компакта возрастает прочность межчастичных контактов, растёт сцепляемость частиц за счёт их взаимного заклинивания. Наличие максимума или минимума в указанной зависимости определяется свойствами порошкового материала. Для порошков, которые характеризуются высокой сцепляемостью частиц, величина упругого последействия снижается с ростом давления прессования до момента, когда упругая составляющая деформации порошкового тела не станет преобладать над пластической (необратимой) составляющей. В этом случае на зависимости упругого последействия от давления прессования наблюдается минимум (рис. 4.11). Напротив, для жёстких порошков с низкой сцепляемостью частиц процессы необратимой деформации заканчиваются раньше, чем начинает сказываться заклинивание частиц порошкового тела друг другом. В этом случае на указанной зависимости наблюдается максимум величины упругого последействия (рис. 4.12).

Как было показано ранее, УЗВ в процессе уплотнения порошкового тела снижает упругую составляющую его деформации и величину межчастичного трения. Следовательно, независимо от давления прессования при ультразвуковом компактировании величина упругого последействия должна снижаться с ростом мощности УЗВ.

На всех кривых зависимости упругого последействия по диаметру 50 мм прессовок НП BST от давления прессования при различных уровнях мощности УЗВ (рис. 4.11) наблюдается оптимум по давлению прессования  $P=100$  МПа, при котором величина упругого последействия минимальна. При ультразвуковом компактировании зависимости, не изменяя своего вида, сдвигаются в сторону уменьшения величины упругого последействия.

Аналогичные результаты наблюдаются при ультразвуковом компактировании прессовок НП  $Dy_2O_3-TiO_2$  (DT) диаметром 10 мм (рис. 4.12). В данном случае при компактировании без УЗВ увеличение упругой составляющей процесса сжатия начинает сказываться на упругом расши-

рении прессовки уже при малых давлениях прессования. Эффект заклинивания частиц заметно препятствует упругому расширению начиная с  $P \approx 500$  МПа. При этом давлении наблюдается максимум зависимости упругого последействия от давления прессования. УЗВ мощностью 2 кВт позволяет значительно (примерно в 4 раза) снизить величину упругого последействия во всём исследованном диапазоне давления прессования. При этом упругое последействие монотонно (без экстремумов) возрастает с повышением давления.

Таким образом, поскольку величина упругого последействия, отражая напряжённо-деформированное состояние порошкового тела и меру сцепляемости его частиц, характеризует склонность прессовок к разрушению на стадии извлечения из пресс-формы, а ультразвуковые колебания способствуют снижению сил межчастичного трения и снятию внутренних напряжений порошкового тела, то ультразвуковое компактирование позволяет повысить качество и снизить процент брака в производстве порошковых изделий способом сухого холодного прессования.

В силу существенного затухания ультразвуковых колебаний в пористой среде, для эффективного воздействия колебаний на процессы, происходящие в прессовке при её компактировании, совместно с увеличением габаритов прессуемого изделия приходится повышать уровень мощности воздействия. Пропрессовка порошкового тела зависит от величины фактора формы. Чем больше значение фактора формы, тем хуже условия для передачи давления прессования нижним слоям прессовки, но лучше условия проникновения колебаний в порошковое тело.

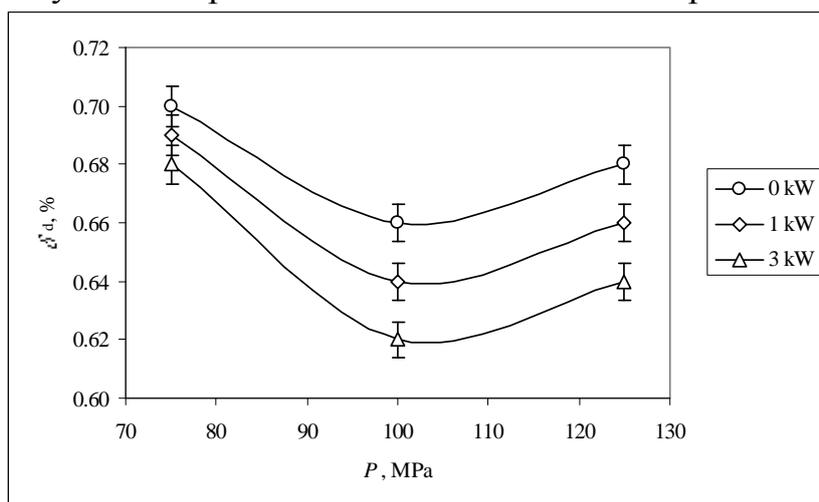


Рис. 4.11. Зависимость величины упругого последействия по диаметру прессовок НП пьезокерамики  $\text{Ba}_{0,6}\text{Sr}_{0,3}\text{Ca}_{0,1}\text{TiO}_3$  (BST) от давления прессования и мощности УЗВ

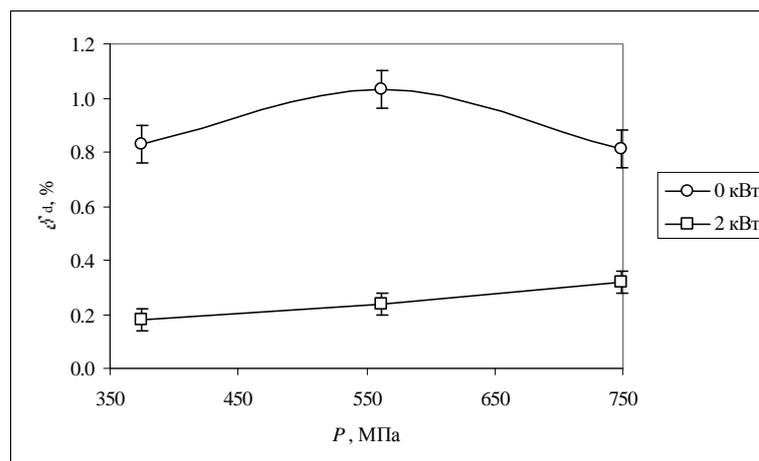


Рис. 4.12. Зависимость величины упругого последствия по диаметру прессовок НП ( $Dy_2O_3+TiO_2$ ) от давления прессования и мощности УЗВ

Таким образом, более существенные изменения параметров порошкового компакта под действием УЗ-колебаний одной и той же мощности следует ожидать для прессовок небольших габаритов с высоким значением фактора формы (большим отношением высоты к поперечным размерам).

Для прессовок НП  $3Y-ZrO_2$  меньших габаритов с большим значением фактора формы (изготовлены в оснастке, изображённой на рис. 2.8) ожидаемый прирост плотности с ростом мощности УЗВ более существенен (рис. 4.13). Из рисунка видно, что, начиная с  $W=0,25$  кВт и до  $W=3$  кВт, во всём исследуемом диапазоне давлений прессования прирост плотности прессовок относительно изготовленных без применения УЗВ ( $W=0$  кВт) является положительным. Чёткой границы разделения механизмов влияния по давлению прессования нет. Имеется незначительный спад прироста в середине диапазона давлений прессования.

По всей видимости, в случае УЗ-прессования изделий малых габаритов с большим значением фактора формы имеет место перекрывание диапазонов давления прессования, при которых действуют различные механизмы увеличения эффективности УЗВ. В процессе повышения давления прессования прирост плотности, обусловленный облегчённой укладкой частиц под действием снижения сил межчастичного трения, успевает произойти во всём объёме прессовки. Дальнейший прирост плотности изделия обусловлен снижением сил пристенного трения и релаксирующим действием ультразвука. В середине исследуемого диапазона давлений прессования (300–500 МПа) в достаточной степени действуют оба механизма повышения эффективности уплотнения.

Преобладание релаксирующего действия ультразвуковых колебаний в процессе компактирования прессовок малых габаритов с высоким

значением фактора формы подтверждает зависимость упругого последствия по диаметру образцов от уровня мощности УЗВ (рис. 4.14).

Из рисунка видно, что при УЗВ на прессовки малых размеров с большим отношением высоты к поперечным размерам величина упругого последствия монотонно уменьшается с ростом мощности озвучивания. Ход зависимостей в основном одинаков (кривые 0,25 и 2 кВт), что указывает на схожесть механизмов влияния на напряжённое состояние прессовки, действующих при различных давлениях прессования

Таким образом, в процессе уплотнения порошкового материала величина фактора формы уплотняемого изделия оказывает существенное влияние на эффективность и характер УЗВ. При этом эффективность релаксирующего действия УЗ-колебаний в значительной степени зависит от их затухания в объёме прессовки, то есть от её поперечных размеров, мощности воздействия и состояния порошкового тела.

Эффективность ультразвукового компактирования в какой-то степени должна зависеть от свойств материала порошка. При рассмотрении зависимости прироста плотности прессовок НП ДТ и ЦТС-19 от давления прессования при различных значениях уровня мощности УЗВ (рис. 4.15) выясняется, что прирост плотности для НП ДТ во всём диапазоне давлений прессования наблюдается только при уровне УЗВ  $W=0,25$  и 1,5 кВт. Ход зависимостей одинаков при всех уровнях озвучивания, а существенный прирост достигается только при максимальном и минимальном значениях давления прессования.

Налицо обсуждавшееся ранее совместное действие двух механизмов влияния колебаний на процесс уплотнения – снижение сил межчастичного и пристенного трения и релаксирующее действие ультразвука. Из сравнения соответствующих зависимостей для порошков различного состава следует, что для порошка ЦТС-19 эффекты снижения сил трения не сказываются на его уплотняемости, однако, с повышением давления прессования (с увеличением плотности компакта) релаксирующее действие ультразвука оказывает значительно большее влияние на процесс уплотнения ЦТС-19, чем НП ДТ.

Наряду с процессами снижения сил пристенного и межчастичного трения в озвучиваемой прессовке происходят процессы воздействия на микроструктуру уплотняемого порошкового материала. Причём степень такого влияния в отличие от эффектов снижения сил трения должна стать преобладающей при длительном воздействии и при высоких значениях давления прессования, когда условия прохождения упругой волны во всём объёме прессовки наиболее благоприятны, а затухание невелико. Кроме указанных эффектов в процессе длительного УЗ-воздействия может иметь место эффект постепенного выравнивания

внутренних напряжений по объёму прессовки, обусловленный релаксирующим действием ультразвуковых колебаний и улучшением передачи давления прессования удалённым слоям прессовки.

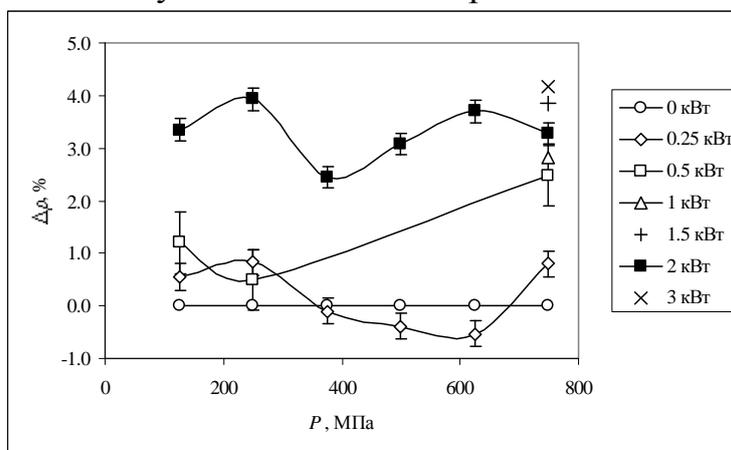


Рис. 4.13. Прирост плотности 10 мм прессовок НП 3Y-ZrO<sub>2</sub> в зависимости от давления прессования при различных уровнях мощности УЗВ относительно плотности не озвученных образцов ( $W=0$  кВт)

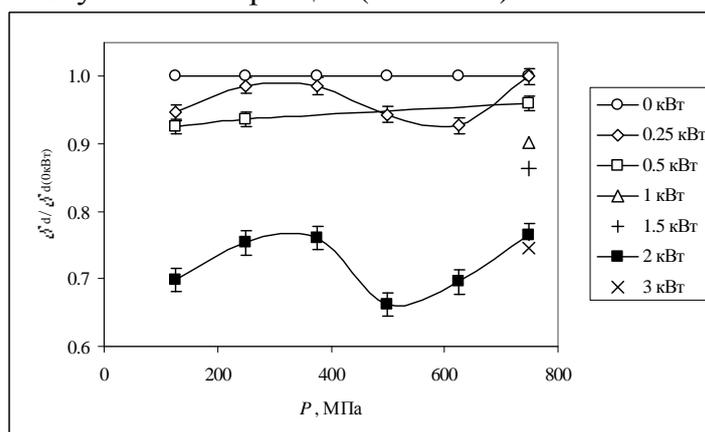


Рис. 4.14. Величина изменения упругого последействия по диаметру озвученных 10 мм прессовок НП 3Y-ZrO<sub>2</sub> относительно упругого последействия прессовок, изготовленных без УЗВ ( $W=0$  кВт)

Для выявления указанного механизма воздействия проводились эксперименты по ультразвуковому компактированию НП 3Y-ZrO<sub>2</sub> в широком диапазоне мощности УЗВ (от 0,03 до 5 кВт) при различных его длительностях (2; 10; 40 минут) под давлением  $P=640$  МПа (табл. 4.5, рис. 4.16).

Из рисунка видно, что существует оптимальный уровень мощности и продолжительности УЗВ. При этом явно выражен оптимум по уровню УЗВ (50; 75 В), а зависимость от продолжительности воздействия, начиная с  $\tau=10$  минут проявляется мало. Однако прирост плотности (до 14%), обусловленный продолжительным УЗВ значительно превышает

максимальный достигнутый прирост для прессовок, изготовленных при этом давлении без выдержки под действием колебаний ( $\Delta\rho=3,7\%$ , точка «● 2 кВт» рис. 4.16).

Таким образом, выигрыш в повышении плотности компакта при ультразвуковом компактировании может оказаться более существенным в случае увеличения длительности УЗВ. Однако, значительный разогрев прессовой оснастки, обусловленный диссипацией энергии в процессе продолжительного воздействия, ограничивает его применение и требует дальнейшего поиска схем длительного приложения ультразвуковых колебаний с минимизацией тепловых потерь энергии воздействия.

При рассмотрении приведённых выше зависимостей плотности и упругого последействия прессовок порошков различных составов и размеров можно заметить наличие периодически повторяющихся или совпадающих экстремумов. Такое поведение зависимостей тех или иных свойств вещества от параметров воздействия характерно для проявления резонансных эффектов при совпадении или кратности частоты колебаний с собственной частотой колеблющейся системы. Однако при ультразвуковом компактировании частота УЗВ определяется резонансной частотой прессовой оснастки и остаётся неизменной. Поэтому напрямую связывать наличие экстремумов с резонансными эффектами неправомерно. Неоднозначное поведение зависимости прироста плотности порошкового тела от уровня УЗВ может быть связано со свойствами материала прессовки (реологические и трибологические свойства) и структурными особенностями частиц порошка (размер и форма частиц, состояние их поверхности, фактор агломерации). В процессе уплотнения порошкового тела его свойства постоянно изменяются. Следовательно, изменяются и условия прохождения упругой волны через порошковую среду.

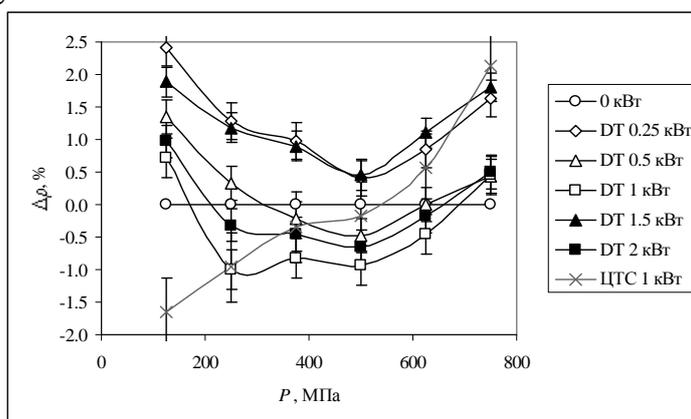


Рис. 4.15. Зависимость прироста плотности прессовок НП  $Du_2O_3-TiO_2$  (DT) и  $Pb(Zr, Ti)O_3$  (ЦТС-19) от давления прессования при различной мощности УЗВ

Таблица 4.5

Относительная плотность прессовок НП 3Y-ZrO <sub>2</sub>		Уровень УЗВ, В				
$\tau$ , мин	0	25	50	75	100	150
2	0.401	0.369	0.392	0.383	0.376	0.362
10	0.401	0.380	0.459	0.458	0.390	0.381
40	0.401	0.400	0.445	0.440	0.397	0.388

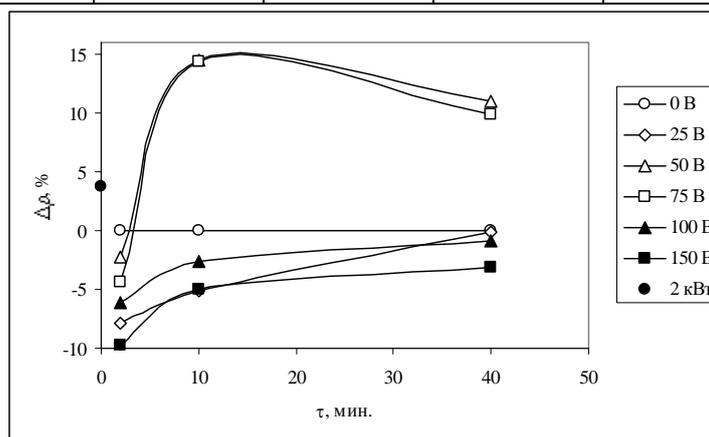


Рис. 4.16. Зависимость прироста плотности 10 мм. прессовок НП 3Y-ZrO<sub>2</sub> от уровня и продолжительности УЗВ относительно не озвученных ( $W=0$  кВт)

Механизмы влияния ультразвуковых колебаний на различные свойства веществ многообразны и определяются не только частотным диапазоном колебаний, но и их интенсивностью, а значит и их затуханием в объеме вещества. В ещё большей степени это многообразие проявляется при воздействии на вещество с постоянно изменяющимися свойствами и с высокой дисперсностью. В таких процессах, как уплотнение порошка изменение одного физического свойства влечет за собой изменение других свойств. Комплекс свойств определяет общее состояние порошковой среды, от которого зависят условия прохождения через неё упругой волны. С изменением состояния степень влияния на одно из свойств может возрастать, в то время как влияние на другое свойство остаётся постоянным или ослабевает из-за изменения первого. Например эффект снижения межчастичного трения под действием ультразвука в силу его затухания в пористой среде распространяется на конечный объём прессовки. Условия прохождения ультразвука в глубь прессовки при её уплотнении улучшаются, однако, возможности перемещения и укладки частиц в свободные пространства в условиях снижения межчастичного трения ограничиваются с уменьшением пористости.

В процессе повышения плотности порошкового тела меняется и длина проходящей через него ультразвуковой волны. В какой-то момент

состояния порошкового тела величина длины волны или амплитуды колебательного смещения может совпасть (или стать кратным) с одним из его характерных размеров (размер частицы, агломерата или самой прессовки). Таким образом, при ультразвуковом компактировании порошковой среды (в процессе изменения давления прессования и условий затухания колебаний) могут возникать квазирезонансные состояния, при которых влияние на то или иное свойство прессовки принимает экстремальное значение.

#### ***4.6. Влияние УЗВ на параметры уплотнения и межчастичные связи***

Для выяснения текущих параметров состояния порошкового тела в процессе его компактирования с применением ультразвуковых колебаний проводилась серия экспериментов по снятию кривых уплотнения согласно разработанной методике (раздел 3.3).

Одностороннее прессование НП  $ZrO_2-Y_2O_3$  производится в закрытой цилиндрической пресс-форме, с диаметром внутренней полости 50 мм (рис. 2.7). К пресс-форме в радиальном направлении через стальной волновод с двух противоположных сторон от магнитострикционных преобразователей (рис. 2.6) подводятся ультразвуковые колебания. Резонансная частота всей колеблющейся системы составляет 20 кГц. Для воздействия выбираются четыре уровня мощности 0, 1, 2 и 3 кВт.

В экспериментах с применением УЗВ колебания подаются по достижении минимального значения давления прессования (предварительный поджим,  $1 \text{ кгс/см}^2$  по шкале манометра). Подведение колебаний к оснастке без предварительного поджима приводит к нежелательному произвольному осевому смещению матрицы пресс-формы и к истечению НП через образовавшийся зазор. Высота спрессованных компактов составляет величину около трёх миллиметров. Таким образом, в указанной схеме реализуется уплотнение порошкового материала в прессовки с низким значением фактора формы.

Спрессованные образцы НП  $3Y-ZrO_2$  спекались на воздухе при температуре  $1650 \text{ }^\circ\text{C}$ , с выдержкой при этой температуре 1 час и скоростью изменения температуры  $6 \text{ }^\circ\text{C/мин}$ . Часть образцов спекалась при температуре  $1690 \text{ }^\circ\text{C}$  с выдержкой 1 час.

По предложенной методике с использованием выражений (3.2–3.50) рассчитывались коэффициенты уравнения аппроксимации вида (3.3), оценивается плотность прессовок с учётом их обратимого и необратимого формоизменения и параметры напряжённо-деформированного состояния порошкового тела, состояние межчастичного взаимодействия и

степень влияния ультразвуковых колебаний на эти параметры. Производится сравнительный анализ этих параметров для прессовок, полученных без УЗВ и с УЗВ различного уровня мощности.

Для корректного сравнения параметров уравнения прессования в качестве величины критического давления для прессовок всех уровней воздействия была выбрана величина, при которой значение константы  $a$  в уравнении аппроксимации кривой уплотнения, полученной без применения УЗК было равным единице. Таким образом, величины константы  $a$  уравнений для других кривых могут служить для сравнения величин критических давлений прессования для прессовок, полученных с применением УЗК.

Параметры уравнений аппроксимации типа (3.3) для полученных кривых (табл. 4.6, рис. 4.17, 4.18) позволяют сделать следующие выводы об эффективности УЗВ в процессе компактирования.

Таблица 4.6

Параметры уравнения аппроксимации				
Параметры уравнения вида $\rho = b \ln(P) + a$				
УЗВ	0 кВт	1 кВт	2 кВт	3 кВт
$a$	1.000	0.995	0.967	0.939
$b$	0.094	0.093	0.089	0.086
$a/b$	10.651	10.672	10.894	10.911

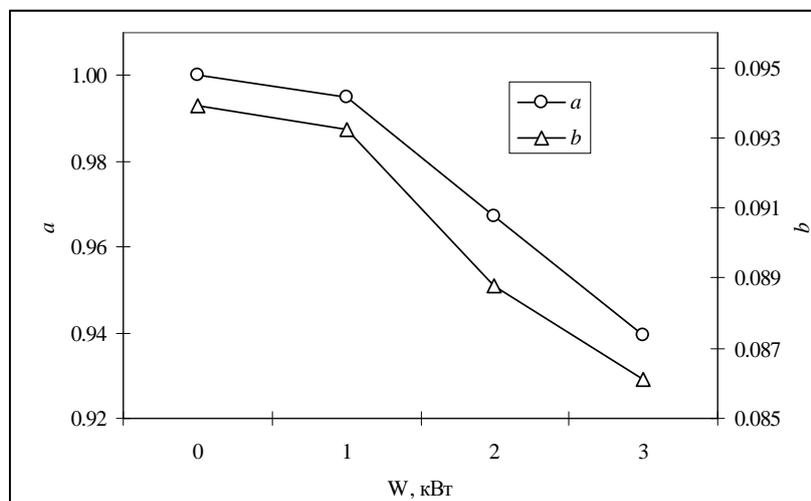


Рис. 4.17. Зависимость величины постоянных коэффициентов уравнения прессования от мощности УЗВ (НП YSZ, фактор формы  $t=0,12$ )

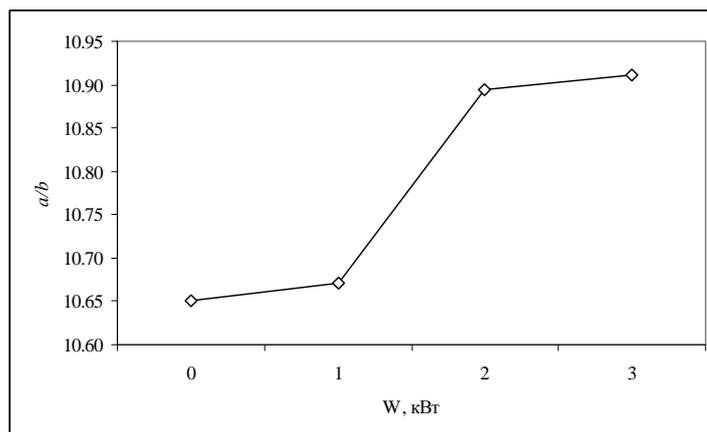


Рис. 4.18. Зависимость величины отношения постоянных коэффициентов уравнения прессования от мощности УЗВ (НП YSZ, фактор формы  $t=0,12$ )

Величины обоих параметров уравнения прессования снижаются с ростом мощности УЗВ (рис. 4.17). В соответствии с выводами раздела 3.7 это обстоятельство указывает на то, что с ростом мощности колебаний в процессе УЗ-компактирования НП  $3Y-ZrO_2$  увеличивается способность порошкового материала передавать усилие прессования удалённым слоям порошкового. Увеличивается и значение критического давления (величина константы  $a$  уменьшается), что указывает на повышение жёсткости порошковой системы.

Анализ плотности прессовок также показывает, что эффект повышения уплотняемости порошкового тела под действием ультразвука, за счёт снижения сил пристенного трения в применяемой схеме компактирования для прессовок с большим отношением диаметра к высоте, компенсируется эффектом повышения жёсткости порошковой системы. Фактический выигрыш в повышении средней по объёму прессовки НП  $3Y-ZrO_2$  относительной плотности нельзя назвать существенным.

Однако характер влияния УЗВ на параметр отношения  $a/b$  (рис. 4.18) указывает на то, что в процессе УЗ-компактирования с повышением мощности воздействия мера уплотняемости порошкового тела растёт быстрее, чем жёсткость порошковой системы. Таким образом, эффективность применения УЗ-колебаний в процессе компактирования прессовок с малым отношением высоты к поперечным размерам определяется не столько повышением плотности, сколько равномерностью её распределения по объёму, связанной с процессами равномерной упаковки частиц порошка за счёт снижения сил пристенного и межчастичного трения и с релаксирующим действием ультразвука.

С использованием выражения (3.43) были рассчитаны текущие значения коэффициентов бокового давления порошкового тела в процессе

его компактирования (рис. 4.19). На представленной зависимости величин коэффициентов бокового давления от текущей относительной плотности порошкового тела при различных уровнях УЗВ видно, что в исследованном диапазоне давления прессования зависимости коэффициентов бокового давления от плотности сухого порошкового тела с высокой точностью описываются линейной зависимостью (коэффициент корреляции  $R^2 \geq 0,98$ ). Последнее обстоятельство согласуется с исследованиями, приведёнными в работе [71], но противоречит точке зрения авторов работы [57], где указывается на невозможность этого, особенно для керамических порошков.

Из рисунка видно, что величина коэффициента бокового давления для порошкового тела из НП  $3Y-ZrO_2$  от УЗВ зависит слабо (в пределах доверительного интервала). Однако темп роста (угол наклона к оси абсцисс) коэффициента  $\xi$  для озвучиваемых прессовок ( $W=2$  кВт и  $3$  кВт) выше. Как указывалось ранее, увеличение коэффициента бокового давления возможно только при увеличении пластичности порошка или за счёт снижения сил пристенного и межчастичного трения. Следовательно, с увеличением мощности УЗВ наряду с повышением жёсткости порошковой системы имеет место снижение сил пристенного и межчастичного трения, что подтверждает выводы, сделанные на основе анализа постоянных коэффициентов уравнения прессования.

С использованием (3.38) был рассчитан коэффициент внутреннего трения НП  $3Y-ZrO_2$ , находящегося под воздействием давления прессования при различных уровнях УЗВ. Из представленных зависимостей (рис. 4.20) видно, что для озвученных прессовок существует определённый уровень давления, при котором значение их коэффициентов внутреннего трения становится больше соответствующего значения для не озвученной прессовки. До этого давления коэффициент внутреннего трения под действием УЗВ значительно снижен, причём в этом диапазоне его значение слабо зависит от мощности УЗВ ( $1, 2$  или  $3$  кВт). По достижении некоторого давления, при котором свободное перемещение частиц порошка затруднено эффективность УЗВ на силы межчастичного трения падает. При уровне УЗВ  $W=1$  кВт, коэффициент внутреннего трения превышает значение для УЗВ  $W=0$  кВт, и, практически перестаёт расти. Для уровня  $W=3$  кВт, по достижении указанного давления прессования, коэффициент внутреннего трения сравнивается по значению с коэффициентом для  $W=0$  кВт и далее начинает снижаться. Такое поведение можно связать со следующим.

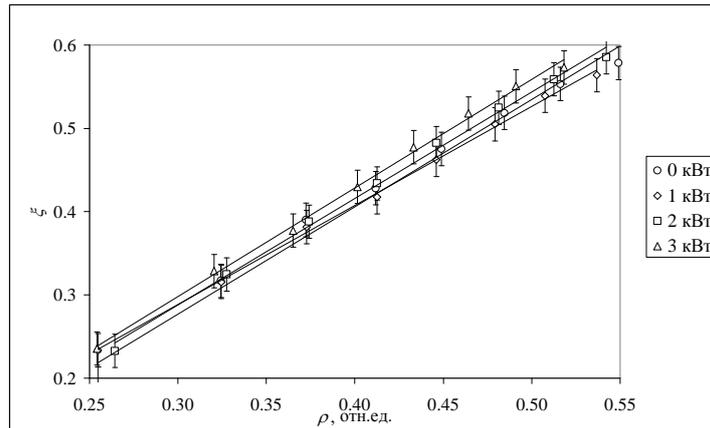


Рис. 4.19. Зависимость коэффициента бокового давления от плотности порошкового тела при различной мощности УЗВ

Действующее значение колебательной интенсивности снижается с возрастанием пассивной нагрузки на активную колебательную систему. Роль такой нагрузки выполняет процесс повышения давления прессования и как следствие – улучшение акустического контакта с пассивными элементами прессовой оснастки. С другой стороны, с ростом давления прессования и плотности порошкового тела уменьшается затухание колебаний, и их действие на величину коэффициента внутреннего трения распространяется на больший объём прессовки. Таким образом, эффективность УЗВ на параметры межчастичного трения в порошковом теле снижается с повышением давления прессования и возрастает с увеличением мощности колебаний. Следовательно, применение ультразвука при прессовании порошков с целью снижения сил межчастичного трения в каждом конкретном случае требует нахождения оптимального уровня мощности для заданного уровня давления прессования.

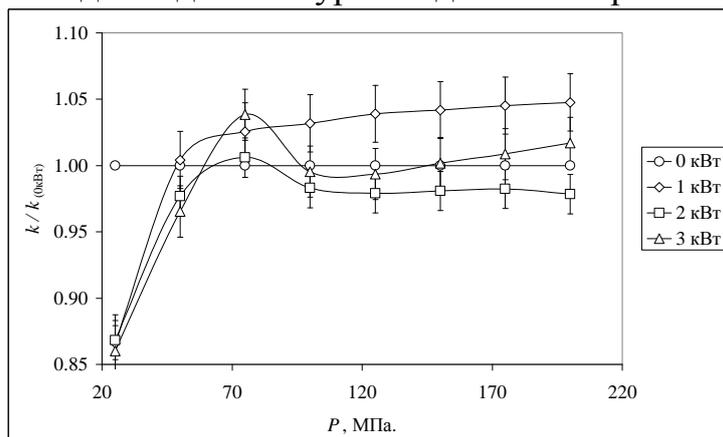


Рис. 4.20. Зависимость величины изменения коэффициента внутреннего трения прессовок НП 3Y-ZrO<sub>2</sub>, изготовленных с применением УЗВ относительно его значений для прессовок, полученных без УЗВ ( $W=0$  кВт)

Аналогичные выводы следуют из анализа зависимости величины коэффициента пристенного трения от давления прессования при различных уровнях мощности колебаний (рис. 4.21). С повышением давления эффективность снижения сил пристенного трения за счёт УЗВ падает по причине возрастания механического напряжения в контакте порошкового тела с боковой поверхностью прессовки. Однако с ростом давления прессования необходимость в дополнительном снижении коэффициента пристенного трения уменьшается, поскольку при повышенных давлениях значительно уменьшается и сам коэффициент пристенного трения.

Сравнение зависимостей межчастичного и пристенного трения позволяет предположить, что на начальном этапе компактирования процессы снижения сил пристенного трения преобладают над процессами снижения межчастичного трения. Указанное обстоятельство очевидно связано с затуханием УЗ-колебаний в пористой порошковой среде.

Одним из самых важных параметров состояния прессовки является её равномерность, поскольку от этой величины зависит поведение компакта при последующем спекании. Этот параметр особенно важен при изготовлении ответственных изделий с высоким значением фактора формы.

С использованием выражения (3.9) были получены зависимости перепада относительной плотности по высоте прессовки от величины фактора формы при различных уровнях УЗВ (рис. 4.22). Как видно из рисунка, с ростом величины фактора формы разница между перепадом плотности для образцов, полученных с применением УЗВ и без них, резко увеличивается и при величине фактора формы около 0,35 и уровне УЗВ  $W=3$  кВт неравноплотность изделия может быть снижена более чем в полтора раза. Это подтверждает сделанный ранее вывод об эффективности УЗВ на прессовки с большим отношением высоты к поперечным размерам и о преобладании эффекта снижения сил пристенного трения над эффектом снижения сил межчастичного трения.

Поскольку для оценки качества прессовки требуется контролировать и плотность изделия и величину её перепада, то удобным параметром комплексной оценки этих показателей (параметр качества) может служить отношение указанных величин. Из представленной зависимости (рис. 4.23) видно, что процентный прирост параметра качества за счёт УЗВ может составить величину от 15–20% при низких значениях давления прессования до 2–5% при максимальном давлении.

Влияние УЗВ на параметры уплотнения порошкового тела в процессе его прессования в закрытых пресс-формах наиболее эффективно на начальных этапах компактирования, когда порошковое тело представляет собой слабо связанную систему частиц порошка и их агломератов

(с большим содержанием пустот между ними), способных перемещаться относительно друг друга. Эффективность УЗВ в этом состоянии сводится в основном к значительному снижению сил пристенного и межчастичного трения, к увеличению подвижности частиц порошка и их агломератов и к их более равномерной укладке. Такой механизм, действующий на начальных этапах уплотнения, в последующем позволяет получить более равноплотные изделия.

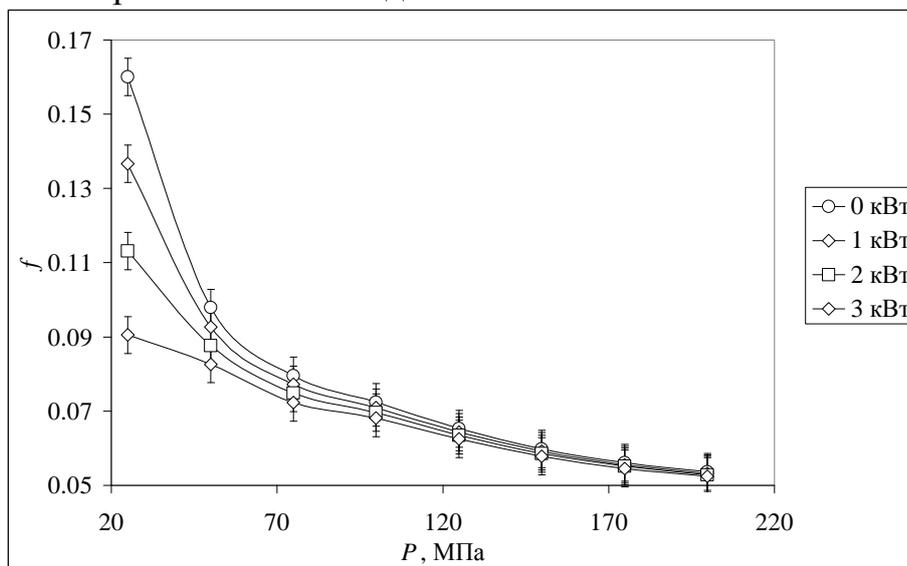


Рис. 4.21. Зависимость коэффициента пристенного трения прессовок НП  $3Y-ZrO_2$  от давления прессования для различных значений мощности УЗВ

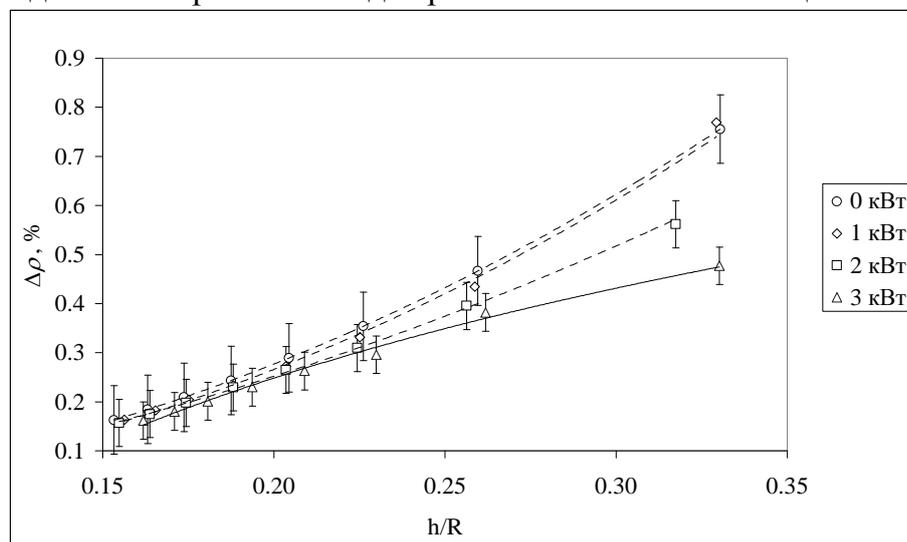


Рис. 4.22. Зависимость процентного перепада плотности прессовки НП  $3Y-ZrO_2$  по её высоте от величины отношения высоты к гидравлическому радиусу при различных уровнях УЗВ

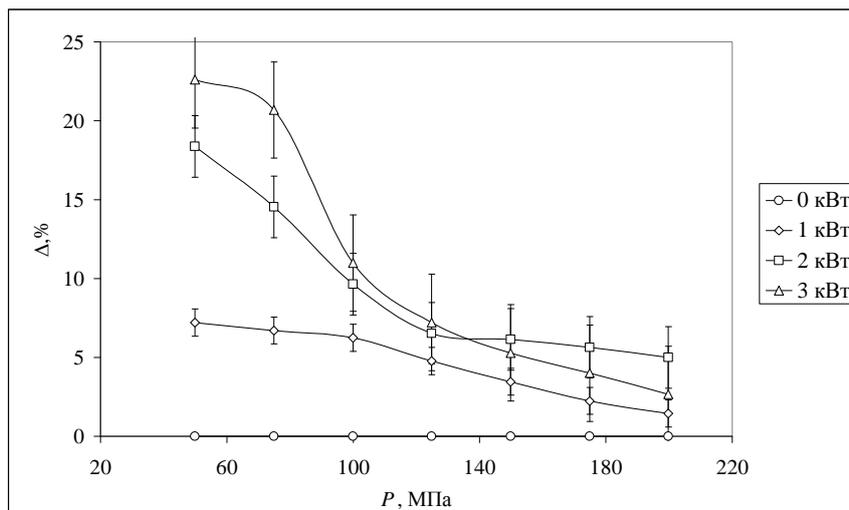


Рис. 4.23. Зависимость процентного прироста параметра качества прессовок НП 3Y-ZrO<sub>2</sub> относительно параметра качества прессовок, полученных без УЗВ от давления прессования

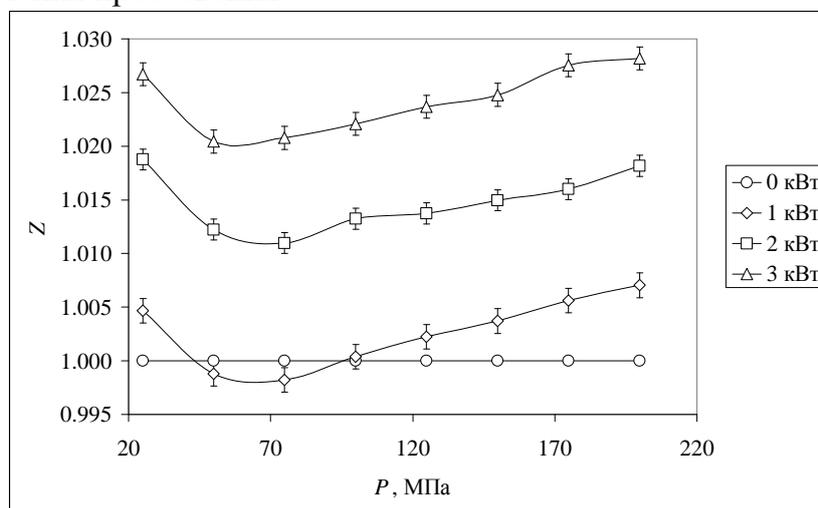


Рис. 4.24. Зависимость прироста коэффициента связности НП 3Y-ZrO<sub>2</sub> от давления прессования при ультразвуковом компактировании относительно не озвученных образцов

На этапе спекания порошкового компакта особую важность приобретает состояние его межчастичных контактов. Чем большее количество совершенных контактов содержится в прессовке, тем более равномерно будут протекать в ней усадочные процессы (процессы поверхностной, граничной и объёмной само- и гетеродиффузии, химические реакции, релаксация микро и макронапряжений). Мерой совершенства межчастичных контактов в порошковом теле является коэффициент связности  $Z$ .

По найденным с помощью выведенных выражений (3.50) значениям коэффициента связности была построена зависимость прироста этой ве-

личины от давления прессования для прессовок, полученных с применением УЗВ относительно соответствующих значений не озвученных прессовок (рис. 4.24).

На основе анализа приведённой зависимости можно сделать следующие выводы. На начальных этапах уплотнения с 25 до 75 МПа наблюдается снижение прироста коэффициента связности, а для образцов спрессованных при давлении 50 и 75 МПа и мощности озвучивания  $W=1$  кВт прирост коэффициента относительно  $W=0$  кВт принимает малое (в пределах доверительного интервала) отрицательное значение. Однако сам коэффициент связности порошкового тела возрастает с увеличением давления прессования и более интенсивно – с ростом мощности озвучивания. Таким образом, прессование с наложением ультразвуковых колебаний позволяет управлять состоянием межчастичных взаимодействий, повышая количество совершенных контактов. Это влияние имеет наибольшую эффективность при высоких давлениях прессования.

#### ***4.7. Влияние УЗВ на плотность и усадку спечённой керамики***

Большинство порошковых изделий технической керамики подвергается спеканию. Спекание – одна из основных технологических операций порошковой металлургии, в процессе которой происходит превращение непрочного порошкового брикета в консолидированное тело со свойствами компактного материала. Как правило, эксплуатационные свойства спечённой технической керамики коррелируют с величиной её плотности.

При рассмотрении зависимости значений относительной плотности керамики спечённой из НП  $3Y-ZrO_2$ , спрессованного давлением 749 МПа при различных уровнях мощности УЗВ в 10 мм. пресс-форме I типа значительно превышают соответствующие значения для образцов, полученных в оснастке II типа (табл. 4.7).

Очевидно, что значительный прирост плотности керамики не может быть обусловлен повышенной плотностью прессовки. Для прессовок, изготовленных в пресс-форме с ориентацией колебаний вдоль оси прессования (рис. 2.9) прирост плотности, составляет до 1% (рис. 4.7). Аналогичный прирост наблюдается и для спечённой керамики (табл. 4.7, рис. 4.Рис. 4.25). Однако соответствующий прирост в случае прессования в пресс-форме с перпендикулярной оси прессования ориентацией колебаний (рис. 2.8) значительно отличается (2% для прессовок и 7% для керамики). Поскольку эффекты снижения сил пристенного трения, способствуя выравниванию плотности прессовок, не могут оказывать существенного влияния на плотность спечённой керамики, то увеличение

этой плотности можно связывать только с эффектами УЗВ во всём объёме прессовки. Таковыми могут быть процессы поверхностной активации частиц порошка и увеличение количества совершенных межчастичных контактов, то есть энергетические процессы, связанные с влиянием УЗВ на параметры межчастичных взаимодействий.

Исходя из этого предположения, можно объяснить причину низкого прироста плотности керамики, изготовленной в пресс-форме с ориентацией колебаний вдоль оси прессования. Передача УЗ-колебаний порошковому телу в обоих случаях происходит от стенки матрицы. Однако при использовании оснастки **II** типа в прессовку передаются сдвиговые волны, которые не способны проникать на значительные расстояния в слабо связанной среде (как известно, прохождение поперечных волн через жидкую среду вообще невозможно). К моменту, когда порошковое тело начинает приобретать свойства с повышенным значением сдвиговой упругости, активационные эффекты колебательного смещения частиц порошка уже ограничены его высокой плотностью. В оснастке **I** типа осуществляется передача порошковому телу продольной упругой волны, которая проникает в объём рыхлой прессовки со значительно меньшим, чем в оснастке **II** типа затуханием. Таким образом, механические и активационные процессы УЗВ, большая часть которых происходит, по-видимому, на начальных этапах компактирования в слабо связанном порошковом теле возможны только при прохождении через него продольной УЗ-волны. Осуществить такой режим УЗ-компактирования можно при использовании схемы приложения колебаний с перпендикулярной оси прессования ориентацией. Подобная схема реализуется в оснастке **I** типа (рис. 2.8). Использование оснастки **II** типа целесообразно для снижения сил пристенного трения с целью получения более равноплотной прессовки и при изготовлении порошковых изделий, которые не подвергаются процессам спекания или не требуют спекания до состояния монолита (пористые фрикционные и антифрикционные конструкции, катализаторы, смачиваемые охладители и т.п.).

Анализ влияния длительного УЗВ на плотность спечённой в вакууме при температуре 1700 °С в течение 2 часов керамики, изготовленной из НП 3Y-ZrO<sub>2</sub> (рис. 4.26) подтверждает сделанные выводы об определяющем вкладе механистических и активационных эффектов на начальных этапах ультразвукового компактирования с ориентацией колебаний поперёк оси прессования.

Из рисунка видно, что максимальный прирост плотности спечённой керамики составил величину 4% (10 мин, 50 В), что в два раза ниже соответствующей величины для образцов, воздействие на которые огра-

ничивалось временем поднятия давления прессования. Такое поведение можно объяснить следующим. Активационные эффекты, происходящие на начальном этапе ультразвукового компактирования в рыхлом порошковом теле, частично компенсируются релаксационными эффектами длительного УЗВ на находящуюся под давлением прессования сформированную консолидированную прессовку.

Таблица 4.7

Относительная плотность спечённой керамики  $3Y-ZrO_2$ , изготовленной с применением УЗВ различной ориентации

Ориентация колебаний	Уровень УЗВ				
	0 кВт	0.5 кВт	1 кВт	1.5 кВт	2 кВт
Вдоль оси прессования	0.858	0.863	0.865	0.867	0.863
Поперёк оси прессования	0.858	0.915	0.923	0.917	0.877

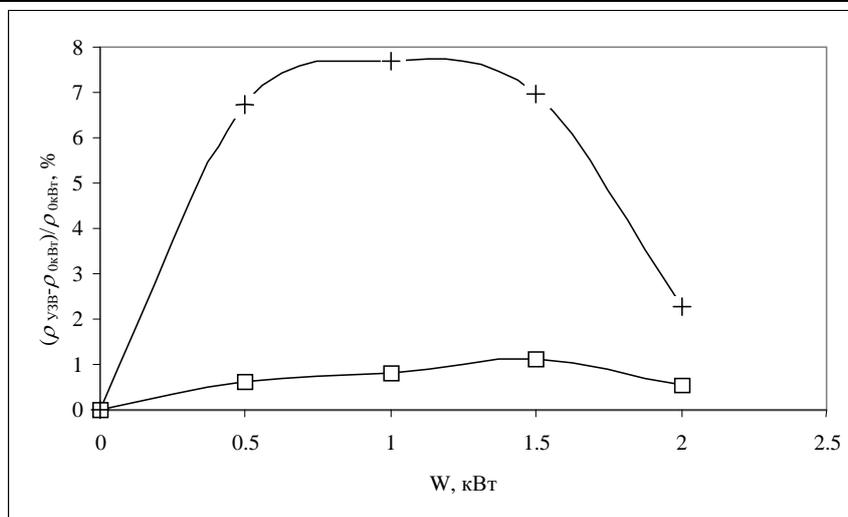


Рис. 4.25. Прирост плотности спечённой керамики  $3Y-ZrO_2$ , полученной с применением УЗВ различной ориентации относительно не озвученной, от мощности УЗВ: (+ – оснастка I типа; □ – оснастка II типа)

Условия проникновения УЗ-колебаний в прессовки большого размера с низким значением фактора формы неблагоприятны. Однако анализ зависимости процентного прироста плотности спечённой керамики из подвергнутых УЗВ прессовок НП  $3Y-ZrO_2$  относительно плотности керамики, изготовленной из не озвученных прессовок (рис. 4.27) позволяет выявить те же особенности, что и для прессовок более выгодной конфигурации и меньшего размера. Спекание проводилось на воздухе при  $1650\text{ }^\circ\text{C}$  с выдержкой при этой температуре в течение часа и скоростью изменения температуры  $5\text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

Для этой керамики максимальный прирост плотности (до 4,5%) наблюдается при мощности УЗВ  $W=1\text{ кВт}$ . Наиболее полные усадочные процессы наблюдаются у образцов, отпрессованных при давлении

100 МПа. Наличие оптимального давления прессования связано с тем, что при этом давлении наиболее эффективно сочетаются процессы ультразвуковой механоактивации и релаксации межчастичных контактных напряжений.

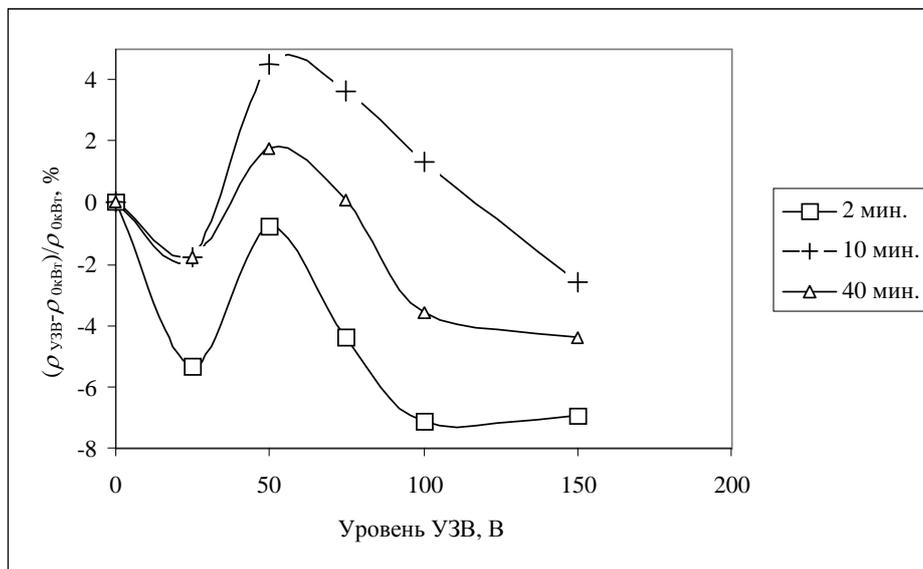


Рис. 4.26. Зависимость прироста плотности спечённой в вакууме керамики 3Y-ZrO<sub>2</sub> от уровня и продолжительности УЗВ, относительно значений для не озвученных образцов [169]

Однако при рассмотрении зависимости прироста объёмной усадки (рис. 4.28) становится ясно, что наиболее интенсивные усадочные процессы при спекании произошли для прессовок, изготовленных при максимальных режимах озвучивания и прессования ( $W=3$  кВт,  $P=200$  МПа). При максимальном давлении прессования значение прироста объёмной усадки возрастает с увеличением мощности УЗВ и для максимальной ( $W=3$  кВт) составляет 19% относительно керамики, изготовленной без УЗВ.

Исходя из приведённых данных, можно сделать следующие выводы. Активационные эффекты ультразвукового прессования положительно отражаются на усадочных процессах при спекании. Наибольший эффект достигается при низких и средних давлениях прессования. Существует оптимальный уровень мощности озвучивания, обусловленный наличием двух конкурирующих процессов УЗВ: механистического активационного (ударное воздействие и взаимное межчастичное трение) и релаксационного (снятие и выравнивание объёмных и контактных напряжений). Релаксационные эффекты проявляются в основном при высоких значениях давления прессования (в прессовках с высокой относительной плотностью) и мощности озвучивания.

Оценить вклад активационной и релаксационной составляющих УЗВ на прессовку можно на основе анализа произошедшей при её спекании усадки в различных направлениях. В процессе компактирования в прессовке накапливаются механические напряжения. После её извлечения из пресс-формы возникшие напряжения релаксируют по механизму упругого последдействия лишь частично. Из-за эффектов заклинивания частиц порошка друг другом прессовка остаётся в напряжённом состоянии, и после извлечения из пресс-формы. Прессующее усилие в способе одноосного статического прессования по определению направлено вдоль одной оси. Поэтому остаточные внутренние напряжения распределены в прессовке анизотропно. Анизотропия распределения внутренних напряжений проявляется на этапе спекания в разнице величин относительной усадки в осевом и поперечном направлениях.

Таким образом, мерой релаксационной составляющей УЗВ может служить величина отношения процентной усадки в осевом направлении  $dH$  к процентной усадке в поперечном направлении  $dD$  спечённого образца. Чем ближе эта величина к единице тем равномернее усадка и тем больший релаксационный эффект был достигнут.

Из зависимости отношения усадок в различных направлениях ( $dH/dD$ ) при спекании прессовок НП BST диаметром 50 мм и высотой 3 мм (рис. 2.29) видно, что для прессовок, изготовленных без УЗВ ( $W=0$  кВт) величина относительной усадки по высоте превышает величину относительной усадки по диаметру при любых значениях давления прессования. Однако при УЗ- компактировании с повышением мощности озвучивания величина отношения усадок приближается к единице.

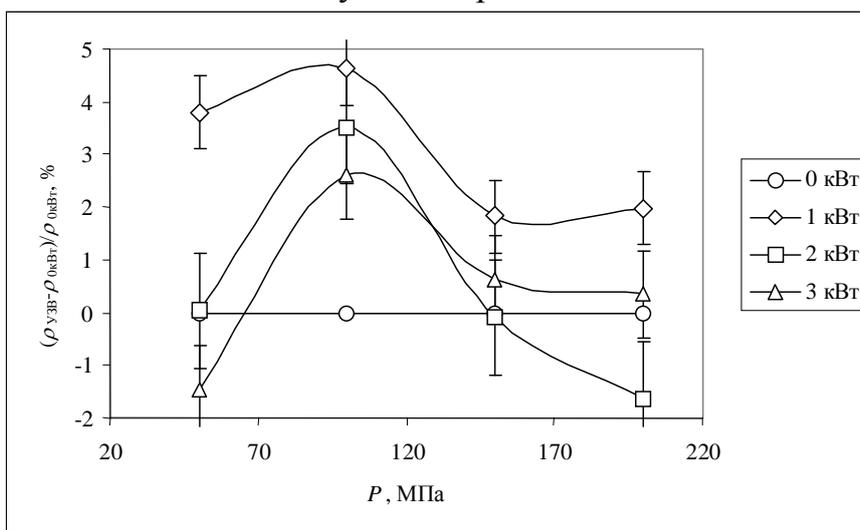


Рис. 4.27. Прирост плотности керамики, спечённой из 50 мм прессовок НП  $3Y-ZrO_2$ , изготовленных при различных уровнях УЗВ в зависимости от давления прессования, относительно не озвученных образцов ( $W=0$  кВт)

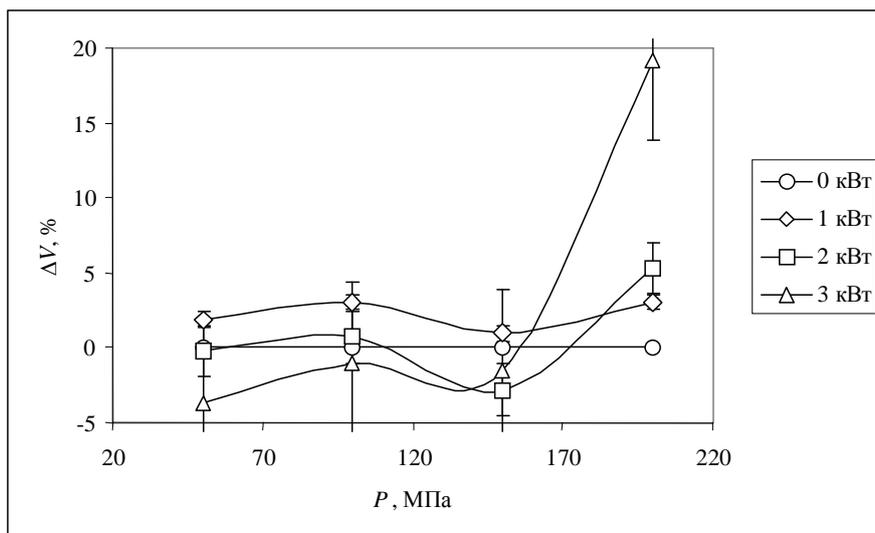


Рис. 4.28. Прирост объёмной усадки керамики, спечённой из 50 мм прессовок НП 3Y-ZrO<sub>2</sub>, изготовленных при различных уровнях УЗВ в зависимости от давления прессования, относительно не озвученных образцов (W=0 кВт)

Релаксирующее действие УЗВ увеличивается с ростом давления прессования из-за повышения плотности порошкового тела и улучшения проникновения УЗ-колебаний в него. Указанная величина отношения усадок при спекании керамики имеет комплексную зависимость от уровней внешнего воздействия при прессовании (давление прессования, уровень УЗВ). Спекание проводилось на воздухе при оптимальной для этого материала температуре 1450 °С со скоростью изменения 5 °С/мин и выдержкой в течение часа.

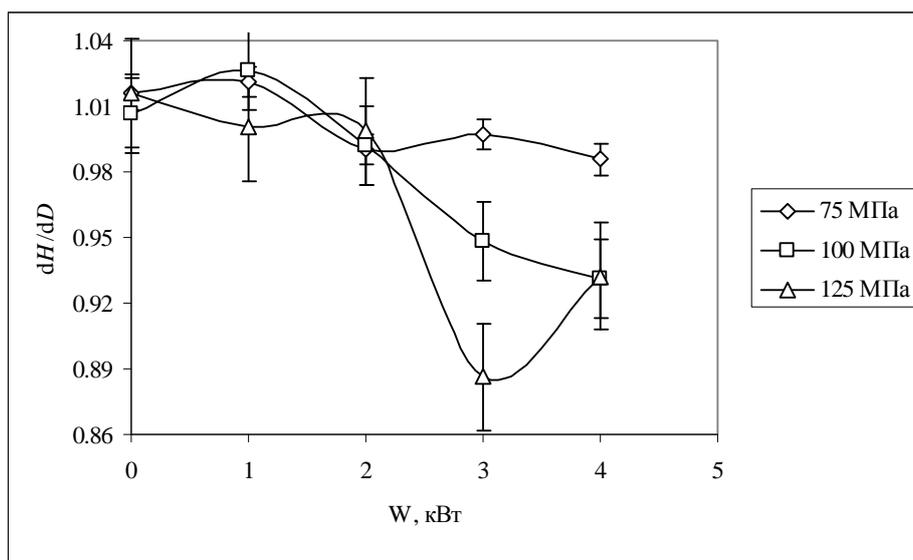


Рис. 4.29. Зависимость отношения усадок в различных направлениях при спекании прессовок НП BST от мощности УЗВ и давления прессования

С повышением давления прессования, мощности УЗВ и плотности прессовки активационные эффекты влияния УЗВ достигают своего предела, а релаксационные эффекты УЗВ усиливаются, что связано с расширением области проникновения колебаний в прессовку. При ультразвуковом компактировании в порошковом теле протекают два конкурирующих процесса. С одной стороны УЗ-колебания снимают механические напряжения сжатых в направлении прессования межчастичных контактов, с другой стороны имеет место активация поверхности этих контактов взаимным трением, что способствует массопереносу в этом направлении при дальнейшем спекании. Последний эффект усиливается с ростом мощности озвучивания.

На основе проделанного анализа зависимостей плотности и усадки при спекании прессовок различной формы и состава можно сделать следующие выводы о механизмах влияния УЗ-колебаний в процессе компактирования.

Энергетическое влияние УЗВ на порошковое тело в процессе его уплотнения имеет одновременно и активационный и релаксационный характер; реализуется в основном на стадии спекания; сводится соответственно типам эффектов к двум этапам воздействия: активному, когда УЗ-колебания активируя поверхность частиц ударным воздействием и взаимным трением, подготавливают межчастичные контакты к наиболее интенсивным процессам поверхностной диффузии и к увеличению скорости усадки при спекании, и пассивному, когда упругопластическая волна проникающая на достаточную глубину прессовки, способствуют снятию и выравниванию наведённых в ней и напряжений, и релаксации напряжений в межчастичных контактах, ограничивая рост зёрен за счёт объёмной диффузии.

Указанные этапы не являются пороговыми по какому-либо из уровней воздействия, поскольку зависят и от давления прессования и от мощности УЗВ. С повышением давления прессования возможно раннее наступление пассивного этапа при небольших уровнях УЗВ. Кроме того, повышение мощности УЗВ ведёт к улучшению условий проникновения колебаний в объём прессовки, способствуя наступлению активного этапа по всему объёму порошкового тела. По-видимому, исключение какого-либо этапа УЗ-компактирования невозможно, так как активационные и релаксационные эффекты в объёме порошка будут проходить при любом давлении прессования и мощности УЗВ. Пассивный этап ультразвукового компактирования позволяет выровнять внутренние напряжения в прессовке, сводя её коробление при спекании к минимуму, что особенно актуально для производства керамических изделий сложной формы.

#### 4.8. Порораспределение и зернистость спечённой керамики

Выше было показано, что ультразвуковое воздействие на прессуемые керамические нанопорошки в оптимальных режимах позволяет в спечённой керамике ингибировать рост зёрен, повысить равномерность плотности по объёму. Знание наличия пор и распределения их по размерам также имеет большое значение, поскольку велико влияние пор на многие физические характеристики функциональной керамики. В этой связи имеет смысл исследовать порораспределение спечённой керамики.

Прессовки диаметром 50 мм исходного НП сегнетокерамики BST, синтезированного по золь-гель технологии, компактируются в ультразвуковой пресс-форме (рис. 2.7) под различным давлением. Спекание керамики проводится в воздушной атмосфере при различных режимах: температура  $T_c=1400$  или  $1450$  °С, скорость нагревания  $v=100, 150$  или  $200$  °С/час, время выдержки при  $T_c - \tau=1$  или 2 часа. Диаметр образцов после спекания составляет 38–40 мм. Исследуется возможность изготовления керамики BST, содержащей минимальное количество пор размерами более 5 мкм.

В образцах, скомпактированных под действием ультразвука, распределение пор с размерами от 5 до 10 мкм, от 10 до 15 мкм и более 15 мкм имеет одинаковый характер в областях на краю, в середине и в центре дисков керамики. Этот факт свидетельствует о формировании гомогенной структуры прессовки при УЗ-компактировании НП BST, которая сохраняется и после спекания.

По результатам анализа распределения пор по размерам, включая и мелкие (от 0.3 до 5 мкм) в керамике, спеченной при  $T_c=1450$  °С,  $\tau=1$  час,  $v=200$  °С/час из прессовок, которые компактировались без УЗВ и с ультразвуком (рис. 4.30) видно, что с увеличением мощности озвучивания содержание пор различных размеров уменьшается, а при УЗ-компактировании мощностью  $W=3$  кВт количество мелких пор примерно в 4 раза меньше, чем при обычном способе прессования.

Однако величина среднего размера пор (рис. 4.31) с увеличением мощности УЗВ меняется слабо: для  $W=0,1$  и 2 кВт – в пределах доверительного интервала; для  $W=3$  кВт – снижается на 19–20%. Следовательно, в исследованных диапазонах давления прессования и мощности УЗВ ультразвуковое компактирование, способствуя снижению общего содержания пор всех размеров в спечённой керамике, практически не влияет на характер распределения пор по размерам, но порораспределение по объёму образцов спечённых из озвученных прессовок становится более равномерным.

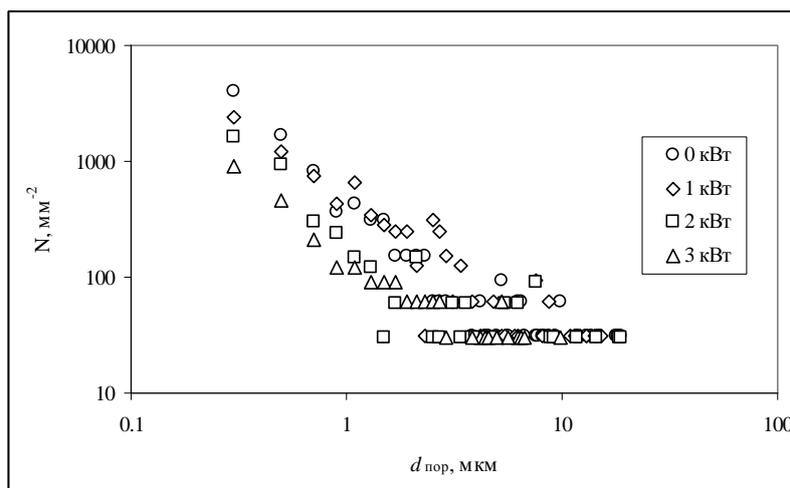


Рис. 4.30. Содержание пор различных размеров на  $1 \text{ мм}^2$  поверхности керамики BST, спечённой из прессовок, изготовленных при различной мощности УЗВ:  $P_{\text{пр}}=100 \text{ МПа}$ ,  $T_{\text{сп}}=1450 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\tau=1 \text{ час}$ ,  $\nu=200 \text{ }^\circ\text{C/час}$

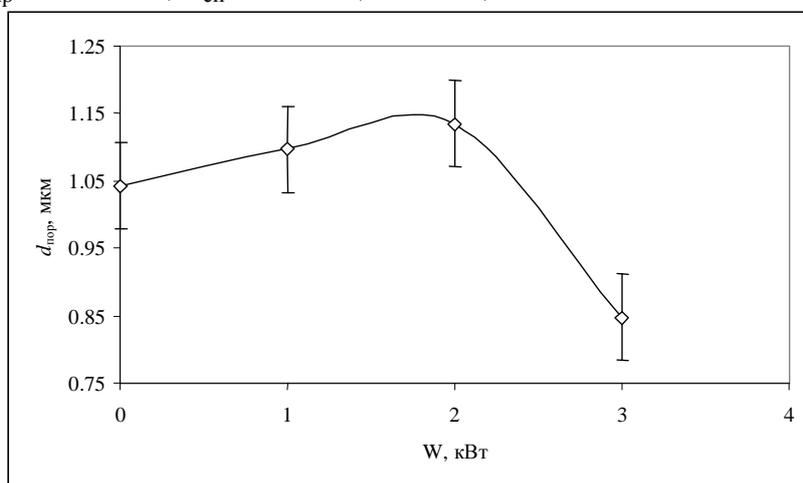


Рисунок 4.31. Средний размер пор на поверхности керамики BST в зависимости от уровня мощности УЗВ:  $P_{\text{пр}} = 100 \text{ МПа}$ ,  $T_{\text{сп}} = 1450^\circ\text{C}$ ,  $\tau = 1 \text{ час}$ ,  $\nu = 200^\circ\text{C/час}$

Как было отмечено ранее, ультразвуковое компактирование порошков оказывает влияние на состояние межчастичных связей. Это влияние отражается на процессах формирования зёрненной структуры спечённой керамики.

Из представленных зависимостей среднего размера зерна керамики, спечённой из 50 мм прессовок НП  $3\text{Y-ZrO}_2$  при различных температурах от уровня мощности УЗВ и давления прессования (рис. 4.32, рис. 4.33) видно, что для керамики, изготовленной из не озвученных ( $W=0 \text{ кВт}$ ) прессовок и спечённой при температуре  $1650^\circ\text{C}$  (рис. 4.32) средний размер зерна тем меньше, чем выше давление прессования. Однако при ультразвуковом компактировании и максимальном давле-

нии прессования наблюдается рост зёрен спечённой керамики. Это указывает на преобладание активационных процессов и увеличении числа совершенных межчастичных контактов в прессовках за счёт увеличения области проникновения колебаний в объём порошкового тела при повышенных давлениях прессования. Для указанного режима усадочные процессы и рекристаллизация протекают более интенсивно. Ультразвуковое компактирование при низких и средних давлениях прессования приводит к незначительному (в пределах доверительного интервала) снижению среднего размера зерна. Общую тенденцию зависимости размера зерна от параметров ультразвукового компактирования для керамики, спечённой при этой температуре выявить сложно. По-видимому, возможные эффекты воздействия не проявились в полной мере.

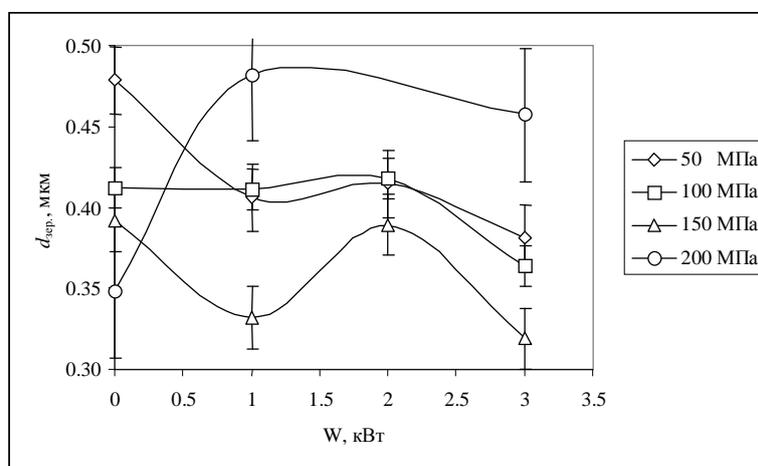


Рис. 4.32. Зависимость среднего размера зерна керамики, спечённой при температуре 1650 °C из 50 мм прессовок НП 3Y-ZrO<sub>2</sub> от мощности УЗВ и давления прессования

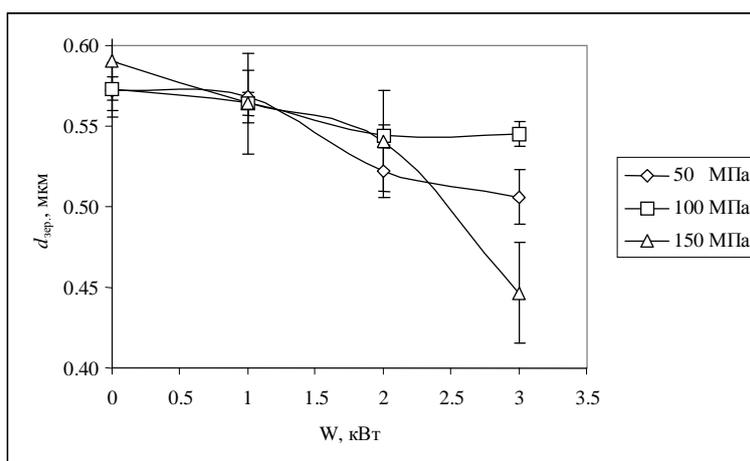


Рис. 4.33. Зависимость среднего размера зерна керамики, спечённой при температуре 1690 °C из 50 мм прессовок НП 3Y-ZrO<sub>2</sub> от мощности УЗВ и давления прессования

Аналогичные зависимости для керамики, спечённой при температуре 1690 °С (рис. 4.33) позволяют выявить общую тенденцию формирования зёрненной структуры керамики, изготовленной с применением УЗВ. Из рисунка видно, что величина среднего размера зерна керамики, основная часть усадочных процессов в которой уже произошла, слабо (в пределах доверительного интервала) зависит от давления прессования. Значимое отличие наступает при мощности УЗВ  $W=3$  кВт. Наименьший размер зерна (0,45 мкм) наблюдается у керамики, прессовки которой скомпактированы давлением 150 МПа. В общем случае можно говорить о том, что УЗ-компактирование при любых давлениях прессования позволяет снизить средний размер зерна керамики, спечённой при оптимальной температуре. Фактическое снижение зернистости керамики для исследованных диапазонов УЗВ на крупногабаритные прессовки УДП  $3Y-ZrO_2$  с низким значением фактора формы составляет около 20%.

Анализ микрофотографий скола спечённой керамики позволяет выявить сложную субструктуру зёрен. На изломах зёрен средним размером 0,56 мкм (рис. 4.34а) видно, что они состоят из правильной формы кристаллитов (субзёрен) размером до 80 нм (рис. 4.34б).

Продолжительное УЗВ в процессе уплотнения малогабаритных прессовок оказывает более существенное влияние на зернистость и пористость спечённой керамики. Снижение среднего размера зёрен керамики, спечённой в вакууме и изготовленной из НП  $3Y-ZrO_2$  с применением длительного (10 мин) УЗВ по сравнению с не озвученной (рис. 4.35), составило до 49%; средний размер пор снизился на 36 %. При этом наблюдается обратная корреляция между средним размером пор и относительной поверхностной плотностью, найденной как остаток от вычитания из единицы отношения суммарной площади пор к общей площади анализируемого снимка микрофотографии поверхности керамики (рис. 4.36). Прямая корреляция наблюдается между плотностью, найденной взвешиванием и измерением объёма и средним размером зёрен спечённой керамики. Положение экстремумов этих зависимостей совпадают.

Из рисунка видно, что значения относительной поверхностной плотности отличаются от соответствующих значений объёмной плотности. Ход зависимостей от уровня мощности УЗВ также разный. Данное обстоятельство указывает на то, что ультразвуковые колебания, затухая в объёме порошкового тела, способствуют повышению плотности в основном в приповерхностных областях спечённой керамики. Однако совпадение хода зависимостей объёмной плотности и среднего размера зёрен указывает на достаточно равномерный по объёму характер воздействия на зёрненную структуру спечённой керамики.

На основе анализа приведённых данных исследования микроструктуры керамических изделий, полученных с применением УЗВ можно сделать следующие выводы.

Характер порораспределения и формирования зёрненной структуры указывает на неоднозначную зависимость от УЗВ. Ультразвуковое компактирование позволяет интенсифицировать диффузионные процессы (а также усадку и рекристаллизацию) при спекании керамики за счёт активационных эффектов, таких как увеличение поверхностной активности частиц порошкового тела. Результаты такого влияния могут быть выявлены анализом микроструктуры керамики, спечённой при низких (не достаточных для похождения всех усадочных процессов) температурах.

С другой стороны ультразвуковые колебания в процессе компактирования порошков оказывают и релаксационное влияние. УЗВ способствует снижению макронапряжений в объёме прессовки за счёт улучшения межчастичных связей (увеличения числа совершенных контактов) и повышению равномерности распределения частиц и пор в её объёме, снижают уровень микронапряжений в частицах порошкового тела. Релаксационные эффекты УЗВ в процессе компактирования ограничивают процессы рекристаллизации в керамике при повышенных температурах спекания.

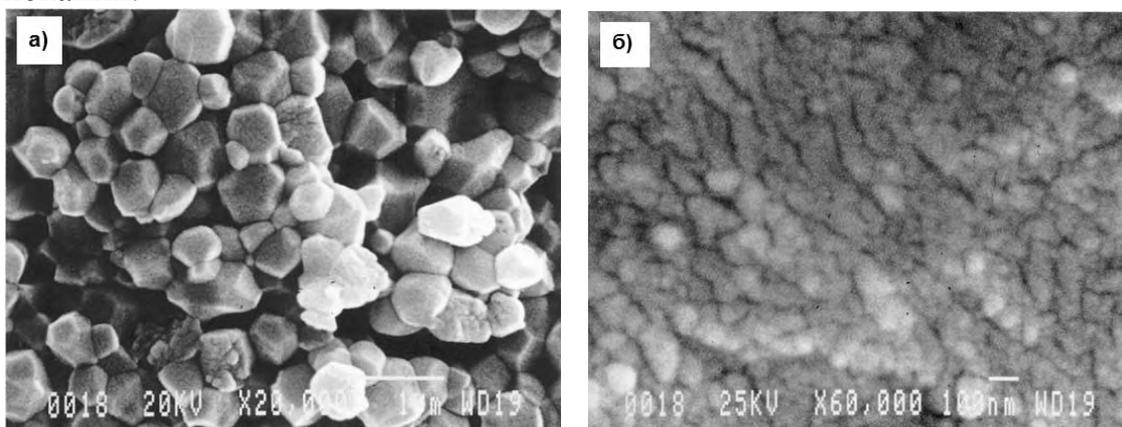


Рис. 4.34. SEM-фотографии скола керамики  $3Y-ZrO_2$  (*a*, увеличение 20000) и излома её зерна (*b*, увеличение 60000): давление прессования  $P=150$  МПа, мощность УЗВ  $W=1$  кВт, температура спекания  $1690$  °С

Указанные эффекты проявляются в большей степени при ультразвуковом компактировании малогабаритных образцов с высоким значением фактора формы и при продолжительном воздействии.

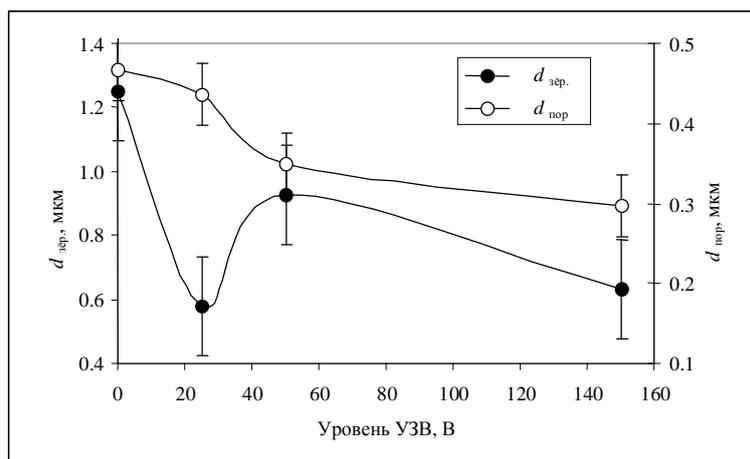


Рис. 4.35. Зависимость среднего размера пор и зёрен спечённой в вакууме керамики от мощности УЗВ в процессе компактирования НП 3Y-ZrO<sub>2</sub>: продолжительность воздействия 10 мин

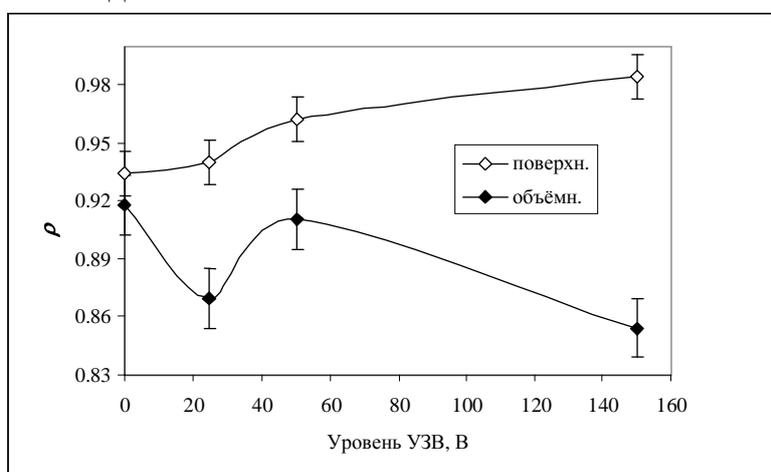


Рис. 4.36. Зависимость относительных поверхностной и объёмной плотности спечённой в вакууме керамики от мощности УЗВ в процессе компактирования НП 3Y-ZrO<sub>2</sub>: продолжительность воздействия 10 мин

#### 4.9. Параметры кристаллической структуры и прочностные свойства конструкционной керамики

Эффекты влияния ультразвукового компактирования на формирование кристаллической структуры спечённой керамики исследовались методами фазового рентгеноструктурного анализа. Оценивались фазовый состав, параметры кристаллической ячейки, величина областей когерентного рассеяния (ОКР) и величина относительных микронапряжений (микроискажений) кристаллитов.

Для оценки эффектов влияния УЗВ на НП в состоянии насыпной плотности была разработана и изготовлена специализированная ультразвуковая оснастка (рис. 2.10). В полость оснастки загружалась навеска

плазмохимического НП  $3Y-ZrO_2$ . УЗВ осуществлялось тремя уровнями мощности: 1, 2 и 3 кВт (частота колебаний 22 кГц, продолжительность УЗВ 20 мин).

Рассмотрим зависимость процентного содержания тетрагональной, кубической и моноклинной фаз исследуемого НП от мощности воздействия (табл. 4.8, рис. 4.37). На рисунке видно, что с ростом мощности воздействия процентное содержание тетрагональной фазы существенно сокращается уже при мощности УЗВ  $W=1$  кВт; содержание кубической фазы – повышается пропорционально снижению содержания тетрагональной; содержание моноклинной – незначительно возрастает. В соответствии с этим можно говорить о том, что в процессе озвучивания часть тетрагональной фазы переходит в кубическую; значительно меньшая её часть – в моноклинную.

Изменения под действием ультразвука наблюдаются и в величине среднего размера ОКР составляющих фаз (рис. 4.38). Для всех фаз наблюдается увеличение размеров ОКР с повышением мощности УЗВ. Наибольшее увеличение ОКР происходит в тетрагональной фазе, самое слабое – в кубической. Такие изменения размеров ОКР трудно объяснить. Было бы понятным уменьшение размеров кристаллитов, так как известно разрушающее действие ультразвуковых колебаний на кристаллические вещества [168].

Механизм увеличения размеров кристаллитов становится понятным при комплексном рассмотрении изменений процентного содержания и среднего размера ОКР (рис. 4.39). Из рисунка видно, что изменение размеров кристаллитов скорее связано с изменением процентного содержания соответствующих фаз, чем с УЗВ, так как эти зависимости носят близкий к линейному характер. Таким образом, можно предположить следующий механизм. Под УЗВ меньшие по размеру кристаллиты тетрагональной фазы переходят в кубическую модификацию, при этом увеличивается средняя величина размеров ОКР кубической фазы (но не сами размеры ОКР) за счёт увеличения доли крупных. Аналогичный, но менее интенсивный переход происходит из тетрагональной в моноклинную фазу: малые и средние по размерам кристаллиты тетрагональной фазы претерпевают моноклинное превращение, увеличивая средний размер её ОКР. В результате тетрагональная фаза теряет большую часть своих кристаллитов малого и среднего размера и средняя величина размера (но не сами размеры) оставшихся кристаллитов тетрафазы увеличивается. Подтверждение описанного механизма обнаруживается при рассмотрении зависимости изменения средней величины размера ОКР соответствующих фаз от изменения их процентного содержания (рис. 4.40). Зависимость суммарного изменения средней величины раз-

мера кристаллитов кубической и моноклинной фазы (рис. 4.40, «mono+cub») от суммарного изменения их процентного содержания с высокой точностью совпадает по абсолютному значению с зависимостью изменения средних размеров от изменения процентного содержания для тетрагональной фазы.

Таблица 4.8

Последовательные изменения процентного содержания различных фаз

W, кВт	$\Delta C_x$ ,		
	tet	mono	cub
1	-15.71	2.37	13.34
2	-3.44	0.35	3.09
3	0.38	0.38	-0.76

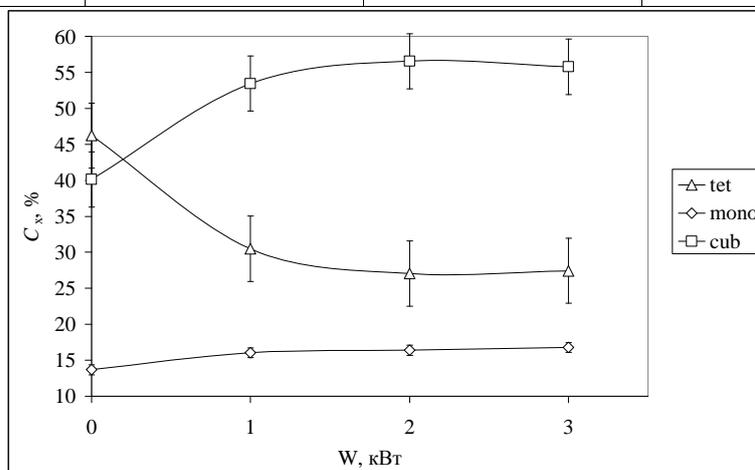


Рис. 4.37. Зависимость процентного содержания фаз НП 3Y-ZrO<sub>2</sub> от мощности УЗВ

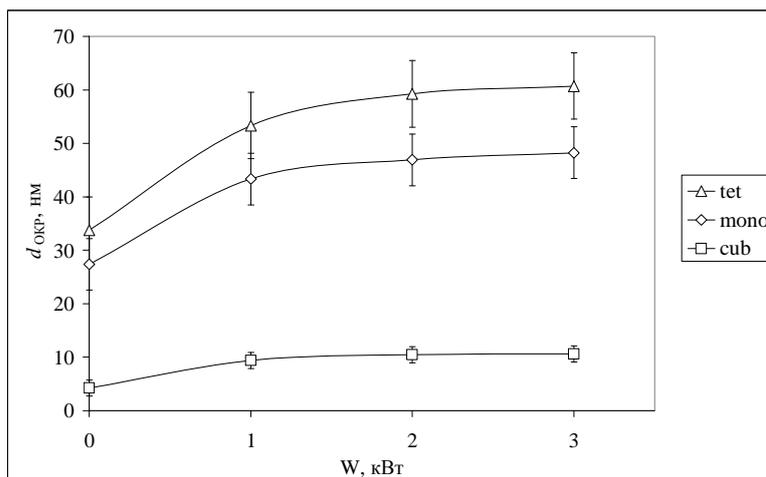


Рис. 4.38. Зависимость среднего размера ОКР различных фаз НП 3Y-ZrO<sub>2</sub> от мощности УЗВ

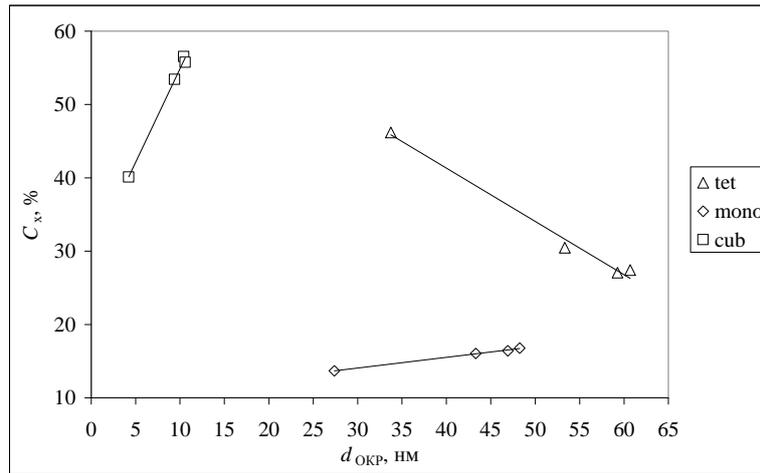


Рис. 4.39. Зависимость процентного содержания различных фаз НП 3Y-ZrO<sub>2</sub> от размера ОКР

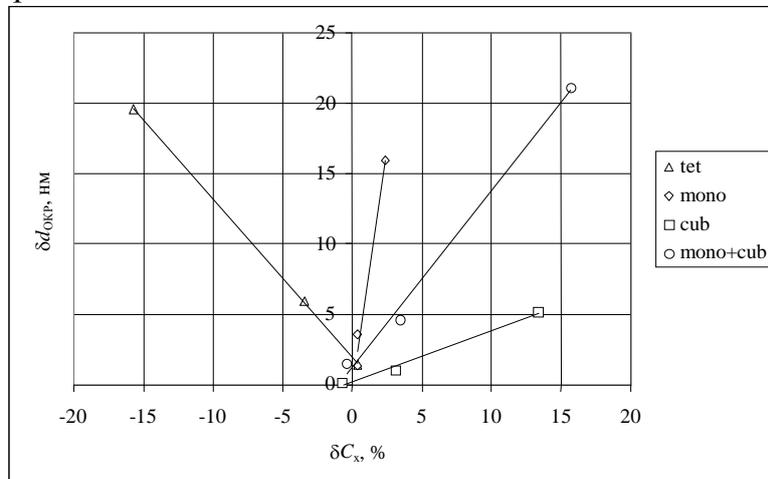


Рис. 4.40. Зависимость изменения размеров ОКР различных фаз НП 3Y-ZrO<sub>2</sub> от изменения их процентного содержания

Зависимость величины относительных микронапряжений (величина отношения средних микронапряжений к величине модуля продольной упругости материала порошка) в кристаллитах различных фаз от уровня озвучивания (рис. 4.41) указывает на косвенное влияние УЗВ. Скорее всего, величина относительных микронапряжений кристаллитов зависит от их размеров. В тоже время, если рассматривать зависимости микронапряжений кристаллитов от размера ОКР всех фаз в совокупности, то они имеют вид обратной зависимости с показателем степени, близким к единице (рис. 4.42). Можно предположить, что величина средних микронапряжений кристаллита обратно пропорциональна его размеру с некоторым коэффициентом пропорциональности  $k$  или прямо пропорциональна отношению площади его поверхности к его объёму. На существование подобной закономерности для сегнетокерамики указывалось в работах [213]. Кроме того, используя численные экспериментальные

данные ряда работ [35, 155, 214], можно построить аналогичные зависимости для порошковых материалов различных керамических составов, в том числе для диоксида циркония [155] и сегнетокерамики состава BST.

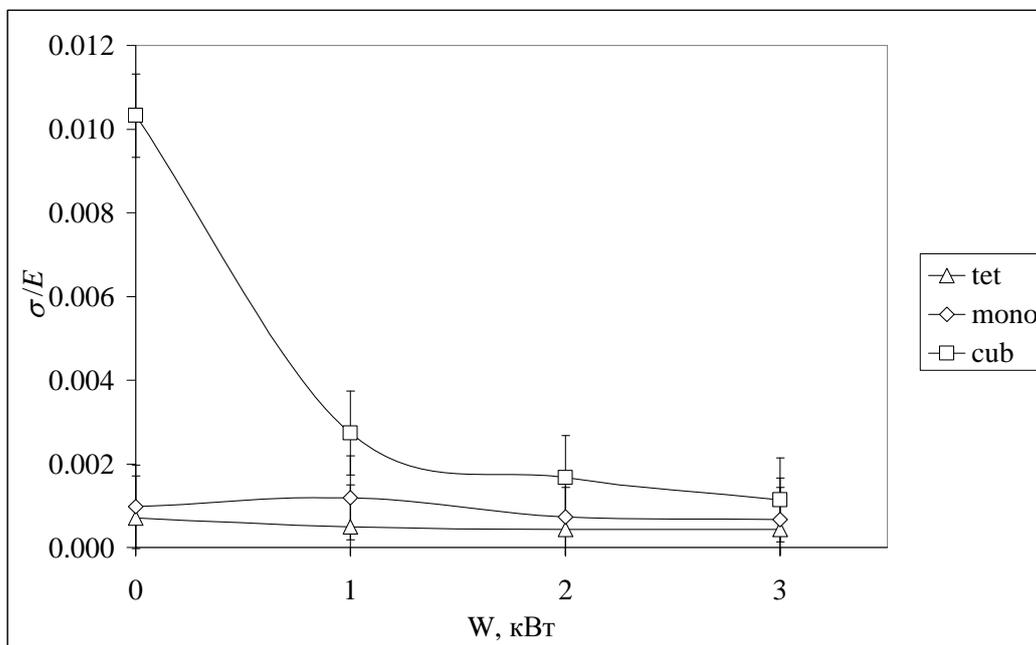


Рис. 4.41. Зависимость относительных микронапряжений кристаллитов различных фаз НП 3Y-ZrO<sub>2</sub> от мощности УЗВ

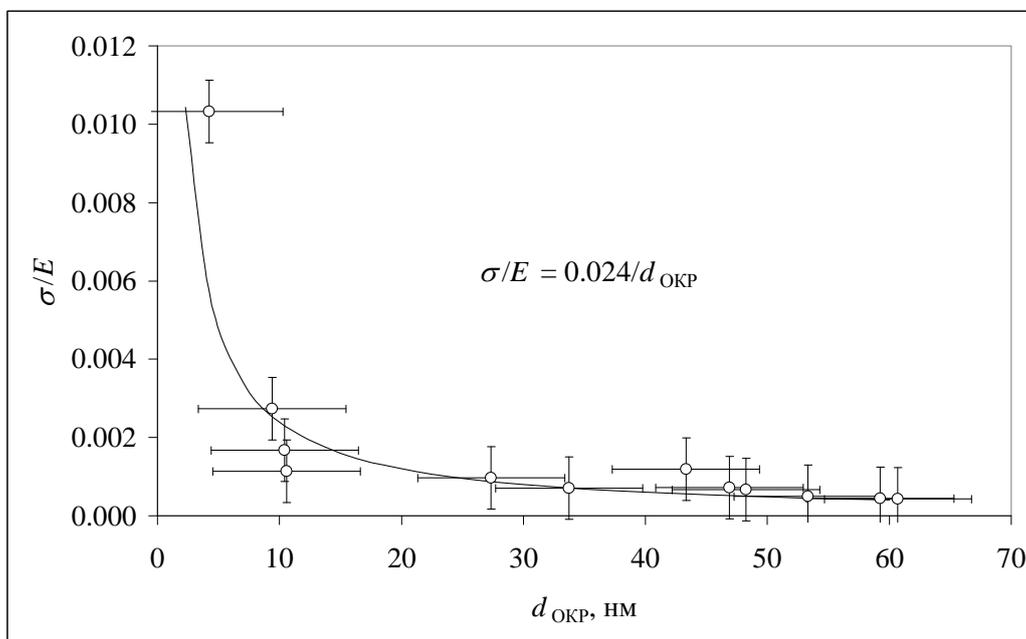


Рис. 4.42. Зависимость микронапряжений кристаллитов всех фаз НП 3Y-ZrO<sub>2</sub> от их размеров

Аналитически указанные зависимости можно выразить соотношением

$$\frac{\sigma}{E} = k \frac{1}{d_{\text{ОКР}}} \quad (4.17)$$

Следует заметить, что величина коэффициента  $k$  в (4.17) с высокой точностью постоянна для одного и того же материала, находящегося в стабильном состоянии, когда в материале уже релаксировала большая часть наведённых в нём напряжений и структура материала максимально близка к гомогенной. Такого состояния в материалах следует ожидать, например, после медленной высокотемпературной обработки или отжига.

По физическому смыслу коэффициент пропорциональности  $k$  является величиной фактического изменения размеров кристаллита (ОКР)  $\Delta d_{\text{ОКР}}$ , находящегося под действием микронапряжений.

$$k = \frac{\sigma}{E} \cdot d_{\text{ОКР}} = \frac{\Delta d_{\text{ОКР}}}{d_{\text{ОКР}}} \cdot d_{\text{ОКР}} = \Delta d_{\text{ОКР}} \quad (4.18)$$

Однако, некоторые экспериментально полученные точки  $\Delta d_{\text{ОКР}}$  отклоняются от общей зависимости больше, чем на величину доверительного интервала (рис. 4.42). Указанные отклонения могут быть следствием того, что изменения рефлексов рентгенограммы, по которым рассчитываются величины областей когерентного рассеяния и микронапряжений кристаллической решётки, связаны со значительным изменением концентрации дислокаций. Кроме того, какие-либо отклонения от приведённой зависимости могут свидетельствовать о дополнительных механических напряжениях в кристаллитах (или о значительной их релаксации), возникновение (или релаксация) которых может быть связано с внешним воздействием. В данном случае указанное отклонение может быть следствием релаксирующего и активирующего влияния УЗВ.

Величина микроискажений кристаллита  $\Delta d_{\text{ОКР}}$  в этом случае зависит как от степени его напряжений, так и от состояния дислокационной подсистемы. Следовательно, величина отклонения коэффициента  $k$  от его среднестатистического значения для большого массива не возмущённых данных отражает степень отклонения структуры исследуемого вещества от термодинамически равновесного состояния, и может служить показателем эффективности внешнего воздействия, условий технологической обработки материала или степени реализации энергетического потенциала процессов спекания этого материала.

Изменение параметров кристаллической структуры НП в процессе его УЗ-компактирования отражается на процессах её формирования при спекании керамики. Фазовый состав и параметры кристаллической

структуры конструкционной керамики на основе НП  $3\text{Y-ZrO}_2$  оказывает существенное влияние на её прочностные характеристики [74]. Таким образом, влияние УЗВ на кристаллическую структуру спечённой керамики приводит к изменению её прочностных свойств.

Ранее указывалось на то, что для повышения плотности прессовок и спечённой керамики УЗ-компактирование колебаниями, ориентированными параллельно оси прессования, менее эффективно. Однако, из зависимости микротвёрдости  $H_v$  керамики, спечённой из 10 мм прессовок НП  $3\text{Y-ZrO}_2$ , скомпактированных при различных давлениях прессования в ультразвуковой оснастке с радиальной («+») и осевой («=») ориентацией колебательного смещения видно (рис. 4.43), что при давлении 749 МПа кривые для обоих типов колебаний практически совпадают, а наибольшие значения микротвёрдости достигаются при использовании оснастки с осевой ориентацией колебаний при давлении прессования 250 МПа. При этом зависимости имеют два максимума при  $W=0,5$  и  $1,5$  кВт и провал в районе  $W=1$  кВт. С дальнейшим повышением мощности УЗВ микротвёрдость спечённой керамики значительно снижается (до значений 7–8 ГПа). Совпадение положений экстремумов указывает на то, что механизмы ультразвукового влияния на прочностные характеристики керамики малых габаритов одинаковы при любой ориентации колебательного смещения.

Таким образом, с целью повышения прочности керамики исследуемого состава эффективно УЗ-компактирование колебаниями любой ориентации, при низких и средних давлениях прессования. В этом случае фактическое повышение микротвёрдости относительно  $W=0$  кВт составляет около 26%. С повышением температуры спекания увеличивается плотность, степень консолидации и микротвёрдость керамики, растёт степень тетрагональности, а размер ОКР уменьшается.

Анализ кристаллической структуры показал, что спечённая керамика состоит в основном из тетрагонального диоксида циркония (95–100%). Замечено, что объём тетрагональной ячейки керамики, изготовленной с применением УЗВ слабо (в пределах доверительного интервала) зависит от температуры спекания. Для керамики, изготовленной с УЗВ продольной ориентации, с ростом мощности озвучивания до значения  $W=1$  кВт объём кристаллической ячейки тетрагональной модификации монотонно увеличивается, а при дальнейшем повышении мощности УЗВ остаётся неизменным (рис. 4.43).

Зависимости параметров решётки, степени тетрагональности, величины ОКР и микроискажений от мощности УЗВ для керамики этого типа носит в основном немонотонный и слабо выраженный характер. При

этом степень влияния УЗВ на указанные параметры с ростом температуры спекания уменьшается.

Для керамики, спечённой при температуре 1650 °С (независимо от давления прессования), наблюдается обсуждавшаяся ранее корреляция величин относительных микроискажений и размеров ОКР (рис. 4.45). Значительное отклонение от указанной зависимости наблюдается для образцов, спечённых при 1450 и 1550 °С. При этом, чем ниже температура спекания и чем больше давление прессования, тем больше отклонение (рис. 4.46). Вероятно, это указывает на то, что при низких температурах спекания усадочные и диффузионные процессы реализуются не полностью, поликристаллический дисперсный материал пребывает в неравновесном состоянии и обладает определённым потенциалом для дальнейшего уменьшения поверхностной энергии его частиц (зёрен) и совершенствования кристаллической структуры.

В силу квазирезонансного характера УЗВ на кристаллическую структуру спечённой керамики возможно как активационное (релаксационное) влияние, так и стабилизация её напряжённого состояния при воздействии ультразвука различной мощности (рис. 4.46). При максимальной мощности УЗВ независимо от давления прессования и температуры спекания указанные микроискажения решётки и их отклонение от величины  $k$  минимальны. При низких давлениях прессования эффект УЗВ на кристаллическую структуру носит преимущественно активационный характер (значения  $\Delta d_{\text{ОКР}}$  больше значения  $k$ ).

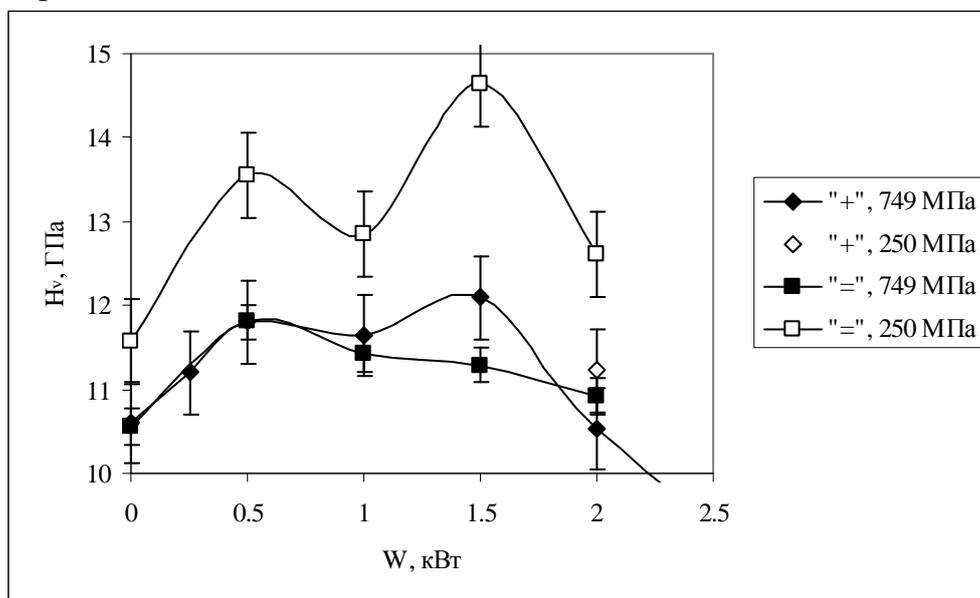


Рис. 4.43. Зависимость микротвёрдости керамики, спечённой из 10<sup>0</sup>мм прессовок НП 3Y-ZrO<sub>2</sub> от мощности УЗВ. Температура спекания 1650 °С: «+» – радиальная ориентация колебаний, «=» – осевая ориентация колебаний

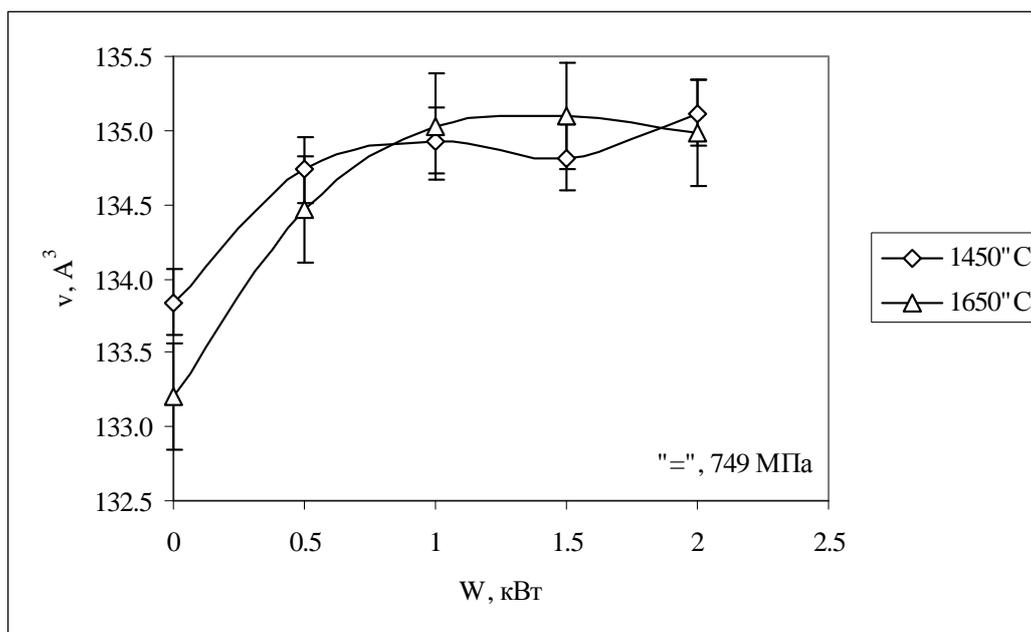


Рис. 4.44. Зависимость объёма кристаллической ячейки тетрагональной фазы керамики, спечённой из 10 мм прессовок НП 3Y-ZrO<sub>2</sub> от мощности УЗВ

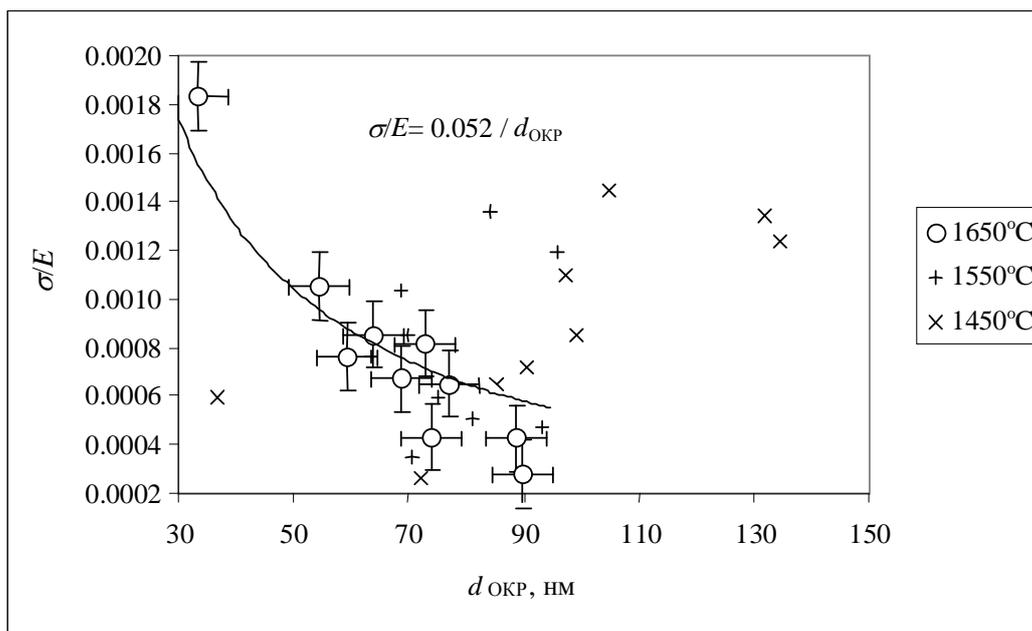


Рис. 4.45. Зависимость величины относительных микронапряжений кристаллической решётки керамики, спечённой из 10 мм прессовок НП 3Y-ZrO<sub>2</sub> от средних размеров областей когерентного рассеяния

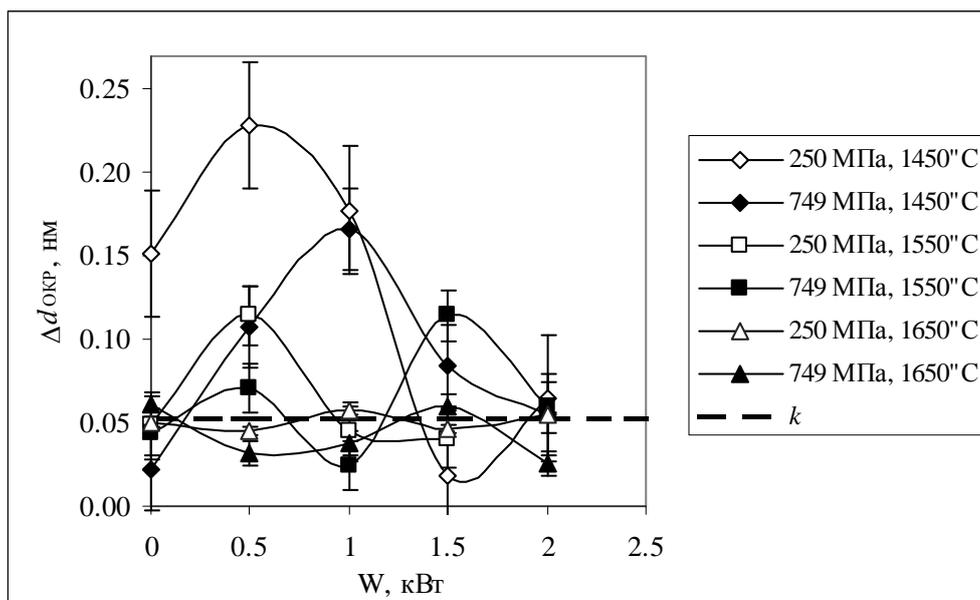


Рис. 4.46. Зависимость абсолютной величины микроискажений кристаллической структуры керамики, спечённой из 10 мм прессовок НП  $3Y-ZrO_2$  при различных температурах от мощности УЗВ и давления прессования

Подтверждением последнего предположения является зависимость микротвёрдости исследуемой керамики от величины отклонения фактических микроискажений  $\Delta d_{OCR}$ , найденных по выражению (4.18), от коэффициента  $k$  уравнения (4.17), найденного аппроксимацией набора экспериментальных данных методом наименьших квадратов (рис. 4.47). Из рисунка видно, что наибольшая микротвёрдость получена на образцах керамики, для которых абсолютная величина указанного отклонения минимальна.

Для образцов больших габаритов (50 мм) с меньшим значением фактора формы степень влияния УЗВ на кристаллическую структуру выражена в меньшей степени. Спечённая керамика содержит  $\approx 100\%$  тетрагональной модификации. Степень тетрагональности ( $c/a$ ) для образцов, спечённых при температуре  $1650^\circ\text{C}$ , немонотонно зависит от мощности УЗВ (рис. 4.48). При этом ход зависимостей совпадает для образцов, отпрессованных различными давлениями. Спекание при температуре  $1690^\circ\text{C}$  сглаживает немонотонность указанной зависимости (рис. 4.49). Заметно снижение степени тетрагональности с ростом мощности УЗВ.

Обратная корреляция размеров ОКР и величины относительных микронапряжений кристаллитов для образцов, спечённых при  $1690^\circ\text{C}$ , выражена в большей степени, чем для образцов, спечённых при температуре  $1650^\circ\text{C}$  (рис. 4.50).

Найденные методами рентгеноструктурного анализа значения размеров ОКР керамики  $3\text{Y-ZrO}_2$  достаточно близко совпадают со значениями размеров её субзёрен (кристаллитов), найденными по SEM – изображениям изломов зёрен спечённой керамики (рис. 4.34b), что позволяет использовать данные рентгеноструктурного анализа для оценки масштабности микроструктуры спечённой керамики.

Зависимости прочностных свойств керамики  $3\text{Y-ZrO}_2$ , спечённой при температурах 1650 и 1690 °С (рис. 4.51–4.56) указывают на то, что с ростом давления прессования и температуры спекания прочностные характеристики керамики, изготовленной без УЗВ повышаются.

Из представленных на рисунках зависимостей видно, что влияние УЗВ на прочностные характеристики спечённой керамики носит неоднозначный квазирезонансный характер. Возможно как улучшение, так и ухудшение эксплуатационных параметров керамики  $3\text{Y-ZrO}_2$ . Выбором определённых режимов ультразвукового компактирования (мощность УЗВ, давление прессования) и температуры спекания можно добиться повышения прочностных свойств относительно свойств для не озвученной керамики.

В частности для 50 мм образцов с низким значением фактора формы возможно повышение: микротвёрдости и трещиностойкости – на 40%; изгибной прочности – на 30%.

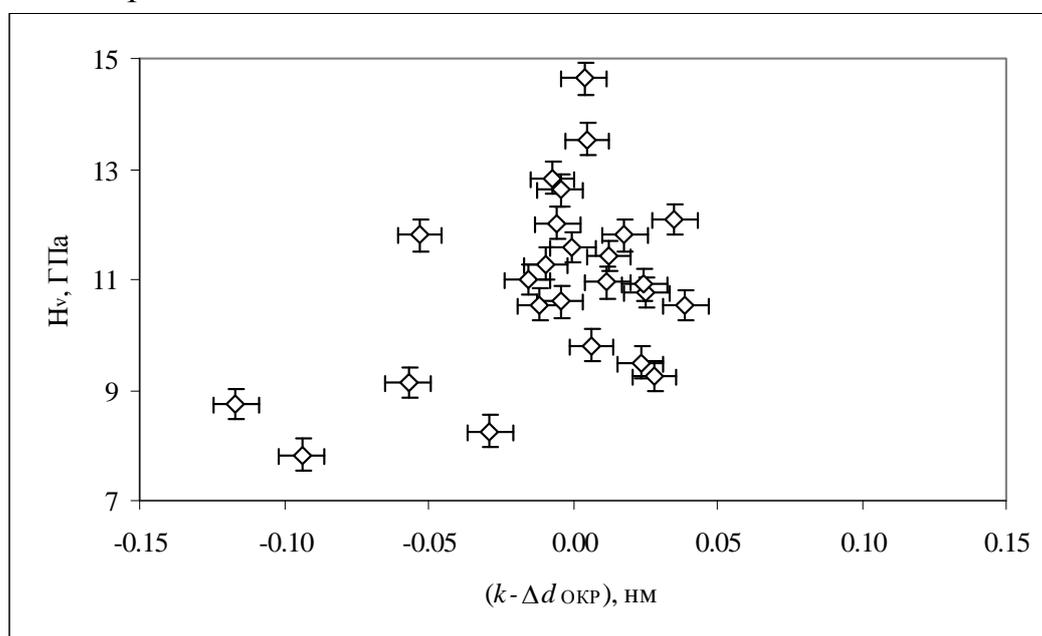


Рис. 4.47. Зависимость микротвёрдости керамики, спечённой из 10 мм прессовок НП  $3\text{Y-ZrO}_2$  от величины отклонения микроискажений ОКР от их среднего значения  $k$

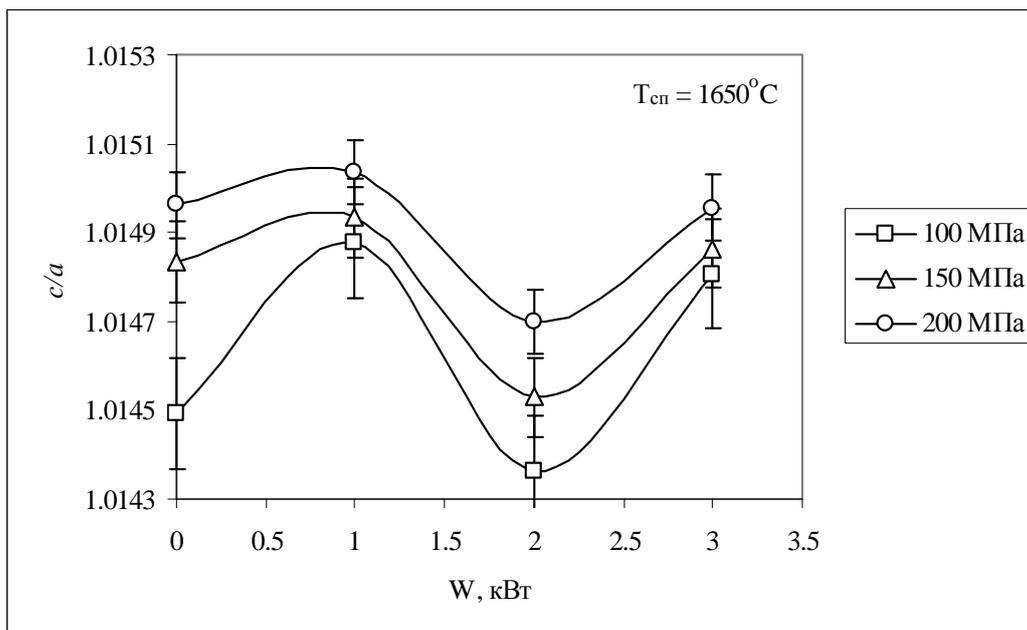


Рис. 4.48. Зависимость степени тетрагональности керамики, спечённой при температуре 1650 °С из 50 мм прессовок НП 3Y-ZrO<sub>2</sub> от мощности УЗВ при различных давлениях прессования

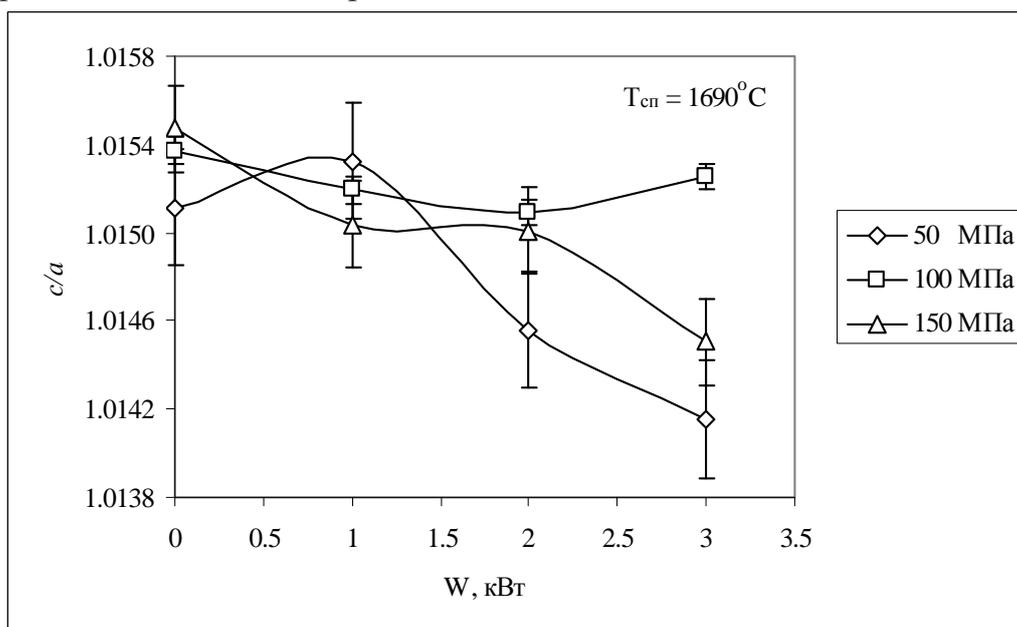


Рис. 4.49. Зависимость степени тетрагональности керамики, спечённой при температуре 1690 °С из 50 мм прессовок НП 3Y-ZrO<sub>2</sub> от мощности УЗВ при различных давлениях прессования

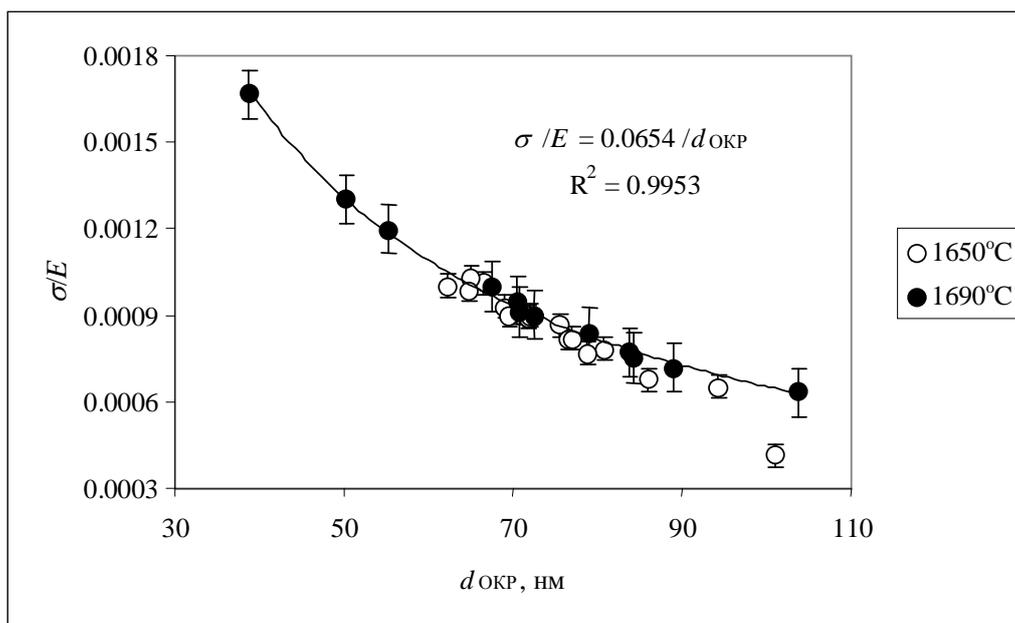


Рис. 4.50. Зависимость величины относительных микронапряжений от размера ОКР для керамики, спечённой из 50 мм прессовок НП 3Y-ZrO<sub>2</sub>: на диаграмме представлены уравнение аппроксимации экспериментальных данных для температуры спекания 1690 °С и величина коэффициента корреляции  $R^2$

Продолжительное УЗВ в процессе компактирования НП 3Y-ZrO<sub>2</sub>, оказывая существенное влияние на плотность прессовок и спечённой в вакууме керамики, не имеет заметных преимуществ в повышении её прочностных свойств по сравнению с кратковременным УЗВ. На представленных зависимостях микротвёрдости (рис. 4.56) и трещиностойкости (рис. 4.57) от уровня и продолжительности УЗВ видно, что положения экстремумов указанных зависимостей для различной продолжительности воздействия совпадают, и соответствуют экстремумам зависимостей плотности прессовок (рис. 4.16) и спечённой керамики (рис. 4.26).

Спекание в вакууме приводит к возникновению в керамике на основе НП 3Y-ZrO<sub>2</sub> моноклинной и к стабилизации кубической фазы ZrO<sub>2</sub>, с содержанием которых наблюдается корреляция её прочностных свойств. В этой керамике также наблюдается обратная корреляция величин ОКР и относительных микронапряжений кристаллитов). При этом величина фактических микроискажений различных кристаллических фаз с ростом уровня УЗВ изменяется по-разному. Влияние УЗВ на моноклинную фазу носит активационный характер; на тетрагональную – релаксационный.

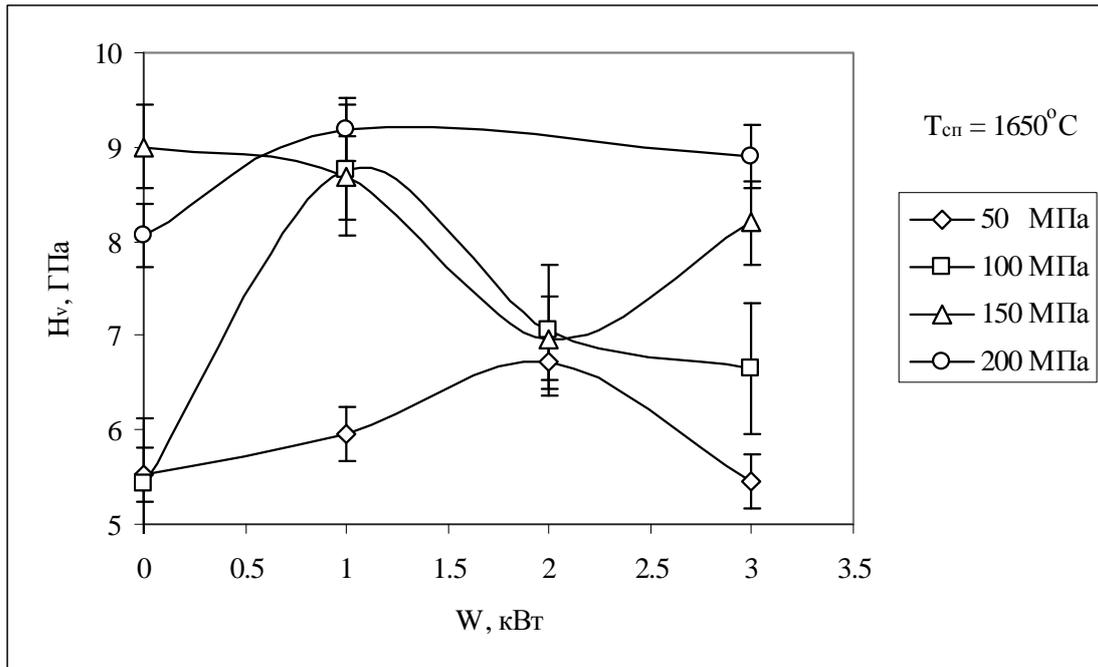


Рис. 4.51. Зависимость микротвёрдости керамики, спечённой при температуре  $1650^{\circ}\text{C}$  из 50 мм прессовок НП  $3\text{Y-ZrO}_2$  от мощности УЗВ и давления прессования

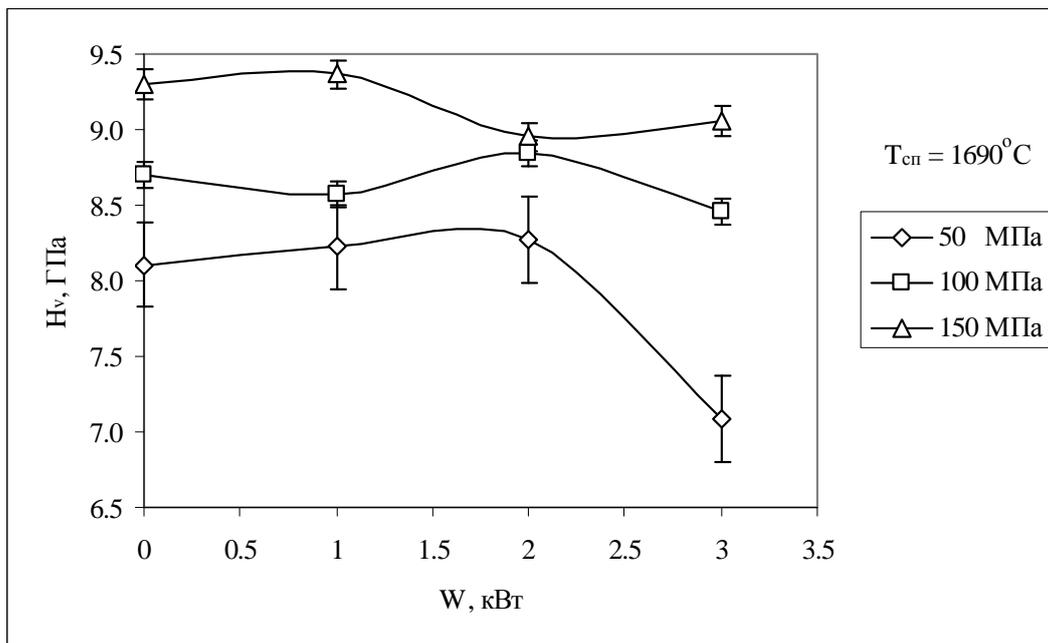


Рис. 4.52. Зависимость микротвёрдости керамики, спечённой при температуре  $1690^{\circ}\text{C}$  из 50 мм прессовок НП  $3\text{Y-ZrO}_2$  от мощности УЗВ и давления прессования

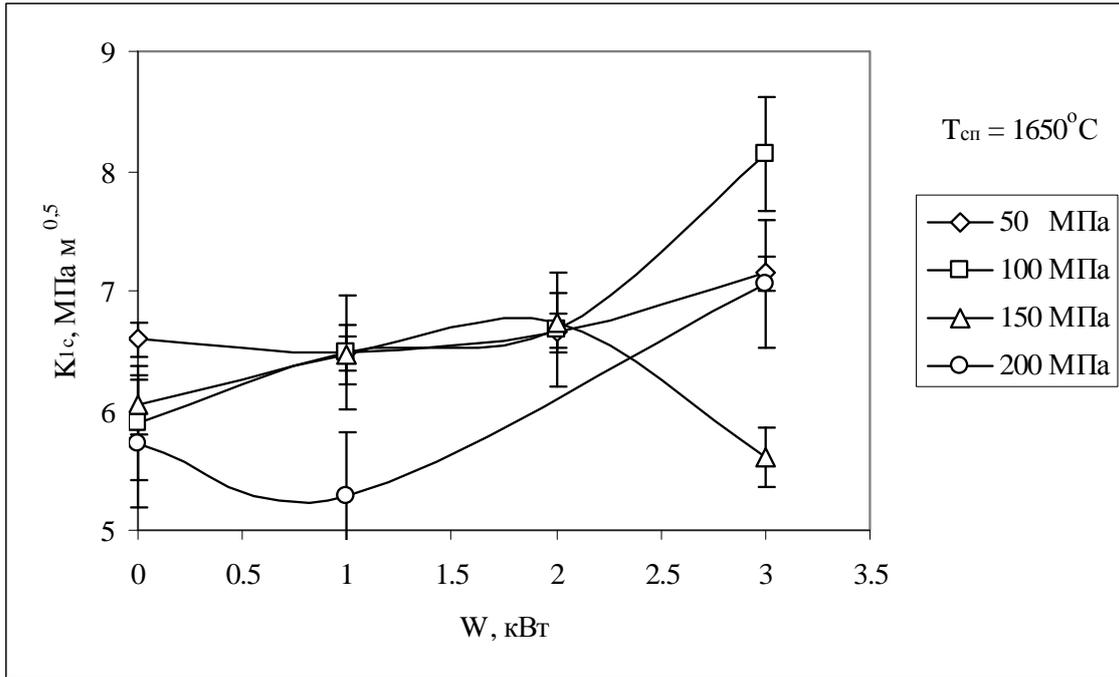


Рис. 4.53. Зависимость трещиностойкости керамики, спечённой при температуре 1650 °С из 50 мм прессовок НП 3Y-ZrO<sub>2</sub> от мощности УЗВ и давления прессования

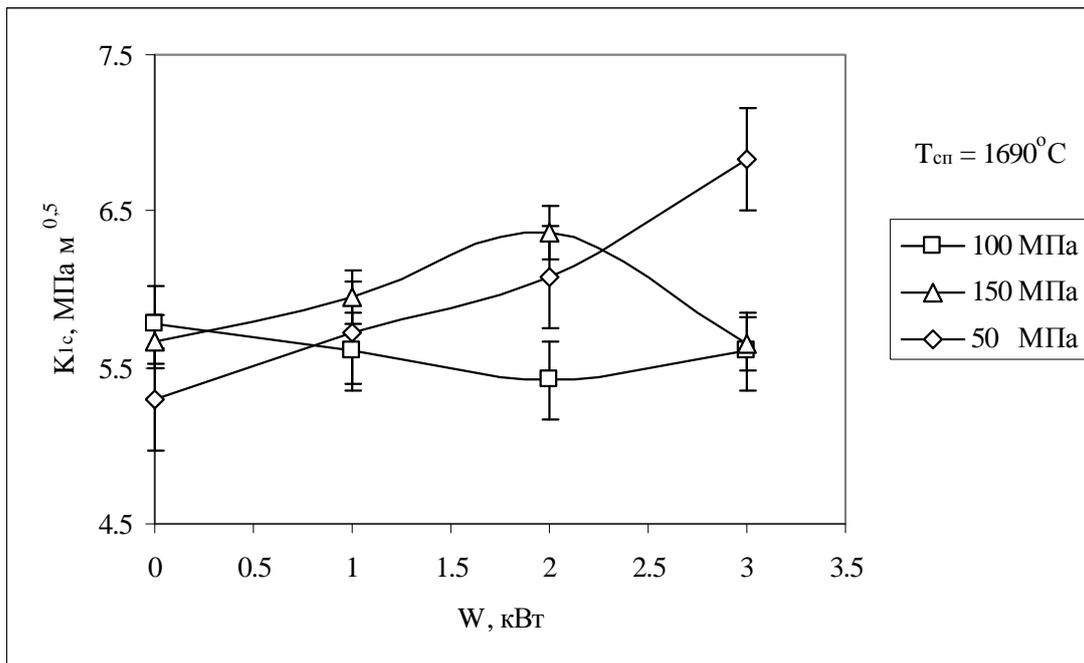


Рис. 4.54. Зависимость трещиностойкости керамики, спечённой при температуре 1690 °С из 50 мм прессовок НП 3Y-ZrO<sub>2</sub> от мощности УЗВ и давления прессования

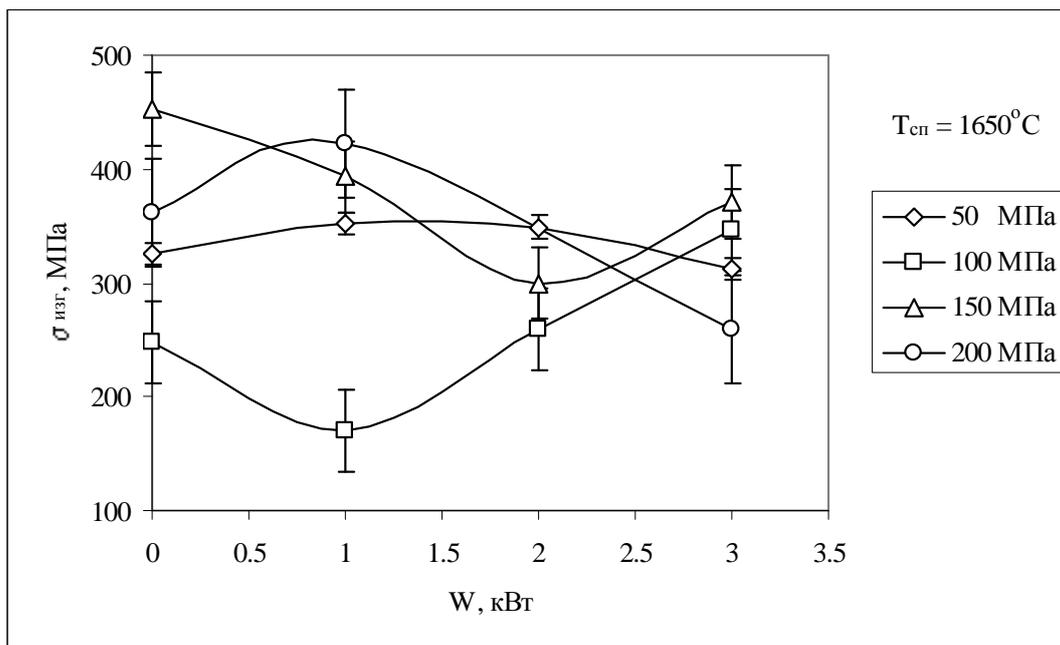


Рис. 4.55. Зависимость изгибной прочности керамики, спечённой при температуре 1650 °С из 50 мм прессовок НП 3Y-ZrO<sub>2</sub> от мощности УЗВ и давления прессования

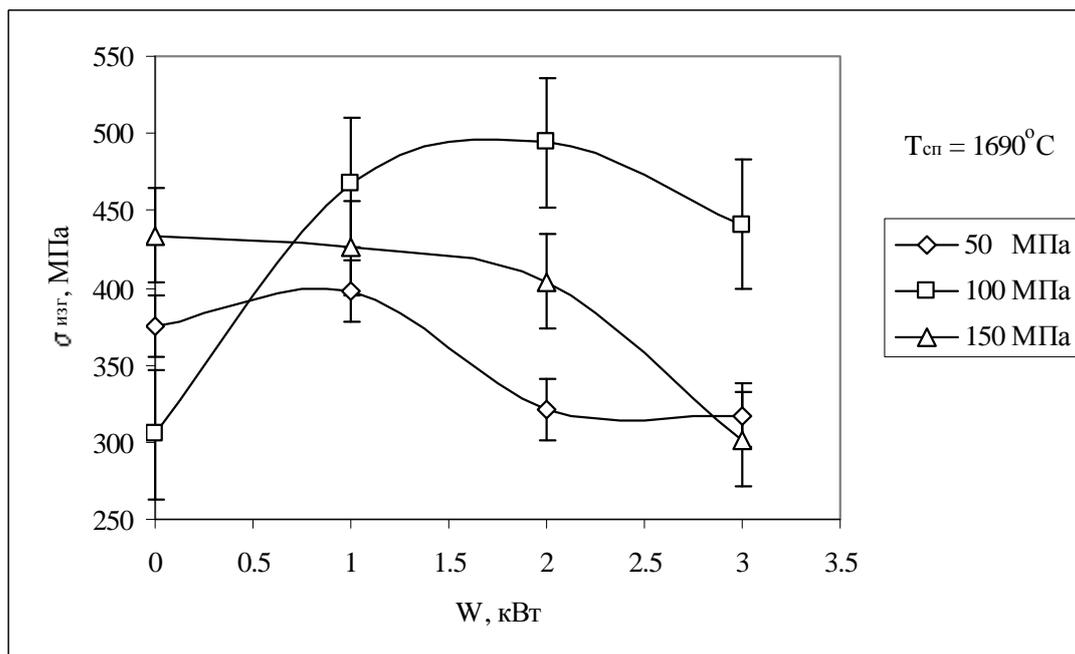


Рис. 4.56. Зависимость изгибной прочности керамики, спечённой при температуре 1690 °С из 50 мм прессовок НП 3Y-ZrO<sub>2</sub> от мощности УЗВ и давления прессования

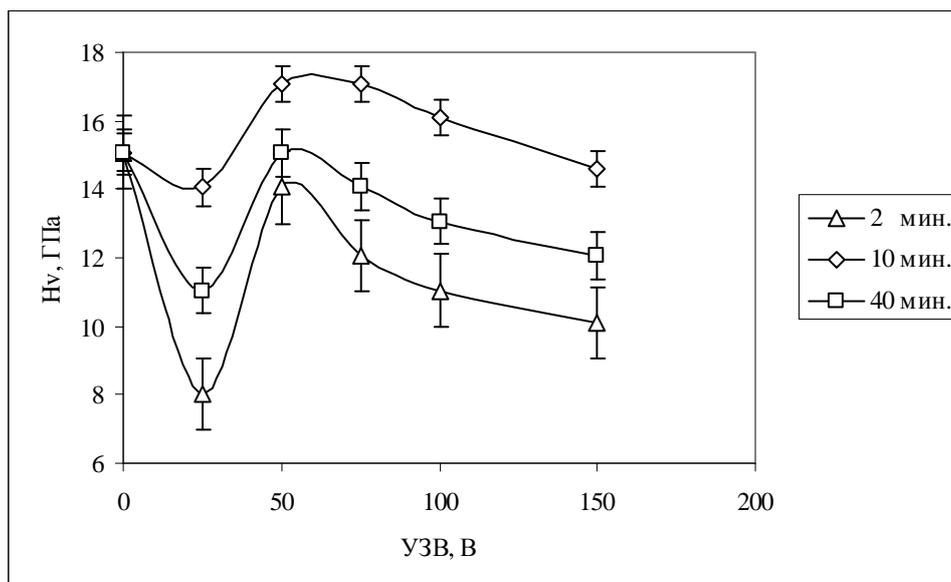


Рис. 4.57. Зависимость микротвёрдости керамики, спечённой в вакууме из 10 мм прессовок НП 3Y-ZrO<sub>2</sub> от уровня и продолжительности УЗВ

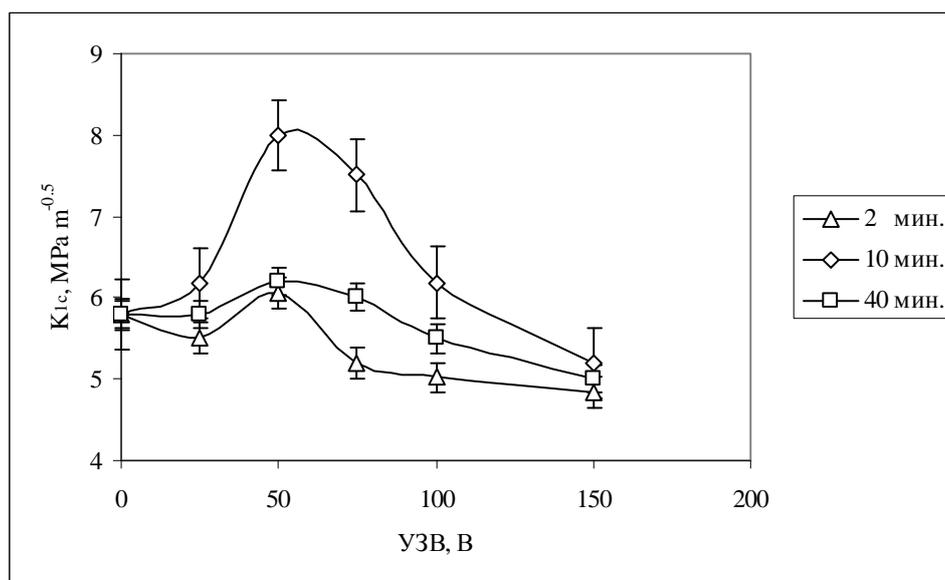


Рис. 4.58. Зависимость трещиностойкости керамики, спечённой в вакууме из 10 мм прессовок НП 3Y-ZrO<sub>2</sub> от уровня и продолжительности УЗВ

Таким образом, установлено, что влияние УЗВ на различных этапах компактирования порошков сводится к снижению сил пристенного и межчастичного трения, повышению равномерности распределения свойств по объёму изделия, повышению его прочности и снижению величины упругого последействия, повышению поверхностной активности частиц порошка и релаксации объёмных и контактных напряжений в прессовке.

Совместное рассмотрение экспериментальных результатов позволяет провести классификацию по типу и характеру эффектов УЗВ на различных этапах ультразвукового компактирования (табл. 4.9).

Таблица 4.9

Тип и характер эффектов УЗВ на различных этапах УЗ-компактирования

Этап УЗК		Активный этап		Пассивный этап		
Состояние порошкового тела		Высокая пористость	Средняя пористость	Низкая пористость		
Механистическое воздействие	Тип воздействия	Поверхностное (граничное)				
	Эффекты воздействия	Снижение сил пристенного трения				
		Возможные недостатки:				
		Забивание зазоров порошком	Абразивный износ поверхности матрицы, усталость прессовой оснастки			
	Результаты воздействия	Равномерное распределение свойств по объёму				
		Возможные недостатки:				
		Увеличение потерь давления	Снижение срока службы оснастки			
	Тип воздействия	Объёмное (внутреннее)				
	Эффекты воздействия	Акустические течения и массоперенос		Снижение сил межчастичного трения		
		Разрушение агломератов		Повышение пластичности и разрушение частиц		
Перераспределение и повышение равномерности укладки частиц порошка		Увеличение прочности прессовки и снижение упругого последействия				
Результаты воздействия	Дополнительное диспергирование, улучшение формуемости, повышение равномерности свойств по объёму					
Энергетическое воздействие	Тип воздействия	Активационное		Релаксационное		
	Эффекты воздействия	Поверхностная активация частиц порошка за счёт взаимного трения		Релаксация внутренних и контактных напряжений		
		Высвобождение адсорбатов из НП		Улучшение состояния межчастичных контактов		
	Результаты влияния УЗ-компактирования НП на этапе спекания керамики	Интенсификация процессов поверхностной диффузии и увеличение скорости усадки при спекании		Предотвращение объёмной диффузии. Ингибирование роста зёрен.		
		Сохранение заданной стехиометрии, удаление посторонних примесей		Повышение равномерности свойств спечённой керамики		

Эффекты УЗВ в процессе компактирования позволяют на этапе спекания получить изделия с равномерной усадкой и минимальными формоизменениями, снизить средний размер зерна и содержание пор. Установлено, что ультразвуковое компактирование, оказывая специфическое воздействие на кристаллическую структуру исходного сырья, не ухудшает характеристик спечённого из него изделия, способствует формированию гомогенной термодинамически стабильной структуры с равномерным распределением свойств по объёму.

Основные выводы по воздействию сухого ультразвукового прессования наноструктурных материалов и изделий.

- УЗ-воздействие в процессе прессования – стационарный динамический (не импульсный) процесс, что обеспечивает релаксацию внутренних напряжений в компактах нанопорошков различных геометрических форм.
- Ультразвуковое воздействие при прессовании порошков предотвращает рост зёрен в процессе последующего спекания и способствует формированию наноструктуры керамики. Так в циркониевой керамике, изготовленной из плазмохимического порошка оксида циркония с примесью оксида иттрия, образуется сложная структурно-масштабная иерархия, включающая нано- мезо- и макроуровни с максимумом распределения зёрен и субзёрен в диапазоне 50–100 нм.
- Для нанокерамики, спекаемой из прессовок нанопорошков, может отсутствовать традиционная корреляция её максимальной плотности с максимальной плотностью прессовки. Плотность нанокерамики определяется равномерностью усадки по объёму при её спекании, которая зависит от величины и распределения внутренних напряжений в прессовке.
- При сухом УЗ-прессовании нанопорошков исключается введение пластификаторов и связок как потенциальных источников образования примесей и остаточной пористости в спечённых изделиях, поскольку отсутствуют газовые потоки от выгорающих в процессе спекания пластификаторов.
- УЗ-воздействие на нанопорошок в процессе его компактирования существенно влияет на свойства спекаемой керамики. Существует оптимальный диапазон УЗ-мощности, зависящий от природы нанопорошка, фактора формы прессовок, при котором компактируются образцы с минимальными внутренними напряжениями и с сохранением наноструктуры прессовки, способствующей спеканию наноструктурной керамики с высокими механическими свойствами.

- Эффекты УЗ-воздействия на керамические нанопорошки в свободном состоянии и в процессе их прессования классифицируются по характеру межчастичного взаимодействия (механистическое воздействие – снижение сил трения, разрушение агломератов, влияние на равномерность укладки частиц) и по характеру воздействия на структуру наночастиц и агломератов (энергетическое воздействие: активационное – реактивация наночастиц за счёт взаимного трения и ударных воздействий, удаления адсорбатов; релаксационное – снижение внутренних и контактных напряжений в прессовке, ингибирование роста зёрен и др.).

## Заключение

Нанотехнология объединяет наноразмерные структуры и создаёт материалы и системы, которые можно использовать в промышленности, здравоохранении, защите окружающей среды. В настоящее время развитие нанотехнологий, производство и применение наноматериалов ещё не достигло максимума, хотя прослеживается динамика рынка наноматериалов. Рынок керамики, композитов, покрытий из нанопорошков будет увеличиваться в 100 раз каждые последующие 10 лет (прогноз QinetiQ Nanomaterials Ltd., GB). В настоящее время это интенсивно формирующийся рынок, Нанокерамика будет замещать изделия из традиционной технической керамики, монокристаллов. Ожидаемый рост мирового производства нанокерамики, нанокompозитов, покрытий на основе нанопорошков в 2005–2010 гг.  $10^3$  тонн/год, ожидаемый объём мирового рынка наноматериалов в 2010 году – 11000 миллионов долларов (против 900 миллионов долларов в 2005 году).

Перспективные сегменты рынка нанокерамики: электроника, медицинская диагностика, медицинская техника, атомная техника, точное приборостроение, каталитическая химия, автомобильная промышленность, химическая промышленность, оборудование для нефтегазовой промышленности и т.п.

Ключевыми задачами при компактировании и консолидации наноструктурных материалов и изделий является:

- обеспечение интенсивной консолидации компактов при возможно более низких температурах,
- обеспечение равномерного объёмного уплотнения при спекании для предотвращения макродефектов в изделии (короблений, трещин и т. п.).

Для компактирования наноструктурных материалов наиболее освоены прессование в высоком вакууме, горячее изостатическое прессование, высокотемпературная газовая экструзия. В последние годы развиваются и используются импульсные методы: магнитно-импульсное, ударно-волновое, взрывное, электроимпульсное; прессование в разряде плазмы, прессование с использованием интенсивной пластической деформации, прессование с ультразвуковым воздействием. Каждый из этих методов имеет свои преимущества и недостатки. Единого универсального метода компактирования наноструктурных материалов нет. Ни один из методов не пригоден для производства всего спектра новой керамики, а рассчитан на производство изделий с чётко определёнными характеристиками. Поэтому важным моментом является развитие тра-

диционных методов компактирования и применение новых методов компактирования и консолидации наноструктурных материалов. Доля этих методов в структуре рынка по применению керамических технологий неуклонно растёт и достигает почти 20 процентов. Одним из таких методов является метод ультразвукового воздействия при компактировании нанопорошков.

В представленном учебнике в заключении 4-ой главы показаны основные конкурентные преимущества метода ультразвукового компактирования – это механоактивирование наночастиц, релаксация внутренних напряжений, однородность изделий, уменьшение себестоимости изделий и другие.

Некоторые проблемы общего характера, от решения которых зависит прогресс в совершенствовании эксплуатационных свойств наноструктурной керамики, можно рассматривать как задачи развития методов синтеза наноструктурных порошков; установление фундаментальных закономерностей зависимости прочности и ряда физических характеристик от размера зерна в области наноразмерного состояния; усовершенствование методов уплотнения наноструктурных материалов без собирательной рекристаллизации; развитие экспериментальных методов исследования микроструктурных свойств наноматериалов.

## Список литературы

1. Третьяков Ю.Д. Проблемы развития нанотехнологий в России и за рубежом // Вестник Российской академии наук.– 2007.– Т.77.– №1.– С.3-10.
2. Gleiter H. Materials with ultrafine microstructure: retrospectives and perspectives.// Nanostruct. Mater.–1992.–V.1.– №1.–P.1-19.
3. Gleiter H. Materials with ultrafine grain size // Proceeding of 2 nd RISO International Symposium on Metallurgy and Materials Science ( Eds. N. Hansen, T. Leffers and H. Linholt).– Roskilde, Denmark,1981.– P.15–21.
4. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии.– М.: Физматлит, 2005.– 416 с.
5. Лякишев Н.П., Калинин Б.А., Солонин М.И. Перспективные направления получения и обработки материалов // Бюллетень Международного общества металловедов. – 2000.–№1.– С.22-47.
6. Петрунин В.Ф. Ультрадисперсные (нано-) материалы и нанотехнологии // Инженерная физика.– 2001.– №4.– С.20-27.
7. Алфёров Ж.И., Копьев П.С., Сурис Р.А. и др. Общие вопросы развития нанотехнологий и микросистемной техники в России, наноматериалы и нанотехнологии // Сборник статей: Нано- и микросистемная техника. От исследований к разработкам. Под ред. Мальцева П.П. М.: «Техносфера», 2005. – С.19-34.
8. Шевченко В.Я., Терещенко Г.Ф. Исследования, разработки и инновации в области керамических и стекломатериалов // Вестник РАН. – 2000. –Т.70. –№1.– С.50-56.
9. Шевченко В.Я., Бальмаков М.Д. Частицы кентавры как объекты наномира // Физика и химия стекла. –2002. –Т.28. –№6. – С.631-636
10. Губин С.П. Что такое наночастица? Тенденции развития нанохимии и нанотехнологии // Российский химический журнал (журнал Росс. Хим. Общества им. Менделеева Д.И.).–2006.–№6.–Том XLIV.– Часть 2.– С.23-31.
11. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы.– М.: Изд. Центр «Академия», 2005.– 192 с.
12. Валиев Р.З., Александров И.В. Наноструктурные материалы, полученные интенсивной пластической деформацией.– М.: Логос, 2000.– 272 с.
13. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия кластеров, наноструктур и наноматериалов.– М.: КомКнига, 2006.– 592 с.

14. Гусев А.И., Ремпель А.А. Нанокристаллические материалы.–М.: Физматлит, 2001.–224с.
15. Головин Ю.И. Введение в нанотехнику. – М.: Машиностроение, 2007.– 496 с.
16. Алымов М.И. Порошковая металлургия нанокристаллических материалов.–М.: Наука, 2007.–169с.
17. M.E.Fayed, L.Otten Handbook of powder science. Technology. Carman-Hall.–New York, 1997.– 898 p.
18. Handbook of Advanced ceramics. Vol.1,2. // Somiya S., Aldinger F., Claussen N. end al.–Academic Press, 2003.– 787 p.,495 p.
19. Buchanan Relva C. Ceramic Materials for Electronics.– New York, 2004.– 676 p.
20. Савченко А.Г. Наноматериалы и нанотехнологии: современное состояние и перспективы // Оборудование, технологии и аналитические системы для материаловедения, микро и нанoeлектроники: Труды 5 Российско- японского семинара .– МиСиС, 18-19 июня 2007 г., Москва, 2007.– Т.1.– С.133–200.
21. Шведков Е.Л., Денисенко Э.Т., Ковенский И.И. Словарь- справочник по порошковой металлургии.– Киев: Наук. Думка, 1982.– С. 90.
22. Петров Ю.И. Физика малых частиц. – М.: Наука, 1982. – 359 с.
23. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований/ Под ред. М.К.Роко, Р.С.Уильямса и П.Аливисатоса. Пер. с англ. – М.: Мир, 2002. – 292 с.
24. Grosa J.R. Sintering of Nanocrystalline Powders //International Journal of Powder Metallurgy.–1999.–V.35.–No.7.– P.59–66.
25. Новые материалы / Под ред. Ю.С. Карабасова. – М.: МИСИС, 2002. – 736с.
26. Валиев Р.З., Вергазов А.Н., Герцман В.Ю. Кристаллогеометрический анализ межкристаллитных границ в практике электронной микроскопии.– М.: Металлургиздат, 1991.–231с.
27. Глейтер Г., Чалмерс Б. Большеугловые границы.– М.: Мир, 1975.– 374 с.
28. Каур И., Густ В. Диффузия по границам зёрен и фаз.– М.: Машиностроение, 1991.–448с.
29. Бокштейн Б.С., Ярославцев А.Б. Диффузия атомов и ионов в твёрдых телах.– М: «Мисис», 2005.– 362с.
30. Батурин Е.Б., Колесникова А.Л., Овидько И.А. Упругие поля границ зёрен нано- и мелкокристаллических включений в композитах // Неорган. Материалы .– 2002.– Т 38.– №1.– С.98-103.
31. Мак Лин Д. Границы зёрен в металлах.– М.: Гос. науч.–техн. изд. по чёрной и цветной металлургии, 1960.– 322с.

32. Андриевский Р.А., Глезер А.М. Размерные эффекты в нанокристаллических материалах // Физика металлов и металловедение.– 2000.– Т.89.– №1.– С.91–111.
33. Псевдоморфизм и структурная релаксация в малых частицах / Бурханов А.В., Ермолаев А.Г., Лаповок В.Н. и др.// Поверхность. Физика, химия, механика.– 1989.– №7.– С.51-58.
34. Шевченко В.Я., Хасанов О.Л., Юрьев Г.С., Иванов Ю.Ф. // Существование кубической и тетрагональной структур в наночастице иттрий-стабилизированного диоксида циркония // Неорганические материалы.– 2001.– Т.37.– №9.– С.117- 119.
35. Шевченко В.Я., Хасанов О.Л., Юрьев Г.С., Похолков Ю.П. // Наблюдение особенностей структуры ультрадисперсного состояния диоксида циркония методом дифракции синхротронного излучения // Доклады Академии наук.– 2001.– Т.377.– №6.– С.797-799.
36. Олемской А.И., Валиев Р.З., Хоменко А.В. О возбуждённом состоянии границы зерна в нано- и субмикрорекристаллах // Металлофизика и новейшие технологии.– 1999/– Т.21.– №4.– С.43-58.
37. Колмаков А.Г., Алымов М.И. Особенности свойств наноматериалов и основные направления их использования // Перспективные материалы.–2006.–№5.– С.5-13.
38. Гуткин М.Ю., Овидько И.А. Физическая механика деформируемых наноструктур. Т.1. Наноструктурные материалы.– С.-Пб, 2003.– 194с.
39. Коттрелл А.Х. Дислокации и пластическое течение в кристаллах.– М.: Металлургиздат, 1958.– 500с.
40. Процессы роста и выращивание монокристаллов // Под ред.Н.Н. Шефталя.– М.: Изд. Ин. лит, 1963. – 530 с.
41. Белоусов В.В. Смачивание границ зёрен в керамических купратах // Неорган. Матер.– 2003.– Т.39.– №1.– С.94-102.
42. Морозов Н.Ф., Овидько И.А., Петров Ю.В., Шейнерман А.Г. Катастрофическое слияние нанотрещин в хрупких нанокристаллических материалах // Доклады Академии наук.–2006.– Т.406.– С.480-482.
43. Кайбышев Р.О., Мазурина И.А., Громов Д.А. Механизмы измельчения зёрен в алюминиевых сплавах в процессе интенсивной пластической деформации // Металловедение и термическая обработка материалов.– 2006.– №2.– С.14-17.
44. Гусев А.И. Эффекты нанокристаллического состояния в компактных металлах и соединениях // Успехи физических наук. – 1998. – Т.168. – №1. – С. 55 – 83.
45. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. – Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН, 1998. – 199 с.

46. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы – состояние разработок и перспективы // Перспективные материалы. – 2001. – №6. – С. 5 – 11.
47. Gleiter H. Nanostructured Materials: State of the Art and Perspectives // Nanostructured Materials. – 1995. – V.6. – No.1-4. – P. 3 – 14.
48. Siegel R.W. Creating Nanophase Material // Scientific American. – 1996. – V.275. – No. 6. – P. 74 – 79.
49. Mayo M. Processing of Nanocrystalline Ceramics from Ultrafine Particles // International Materials Reviews. – 1996. – V.41. – P. 85 - 90.
50. Li W., Gao L. Compacting and Sintering Behavior of Nano ZrO<sub>2</sub> Powders // Scripta Materialia. – 2001. – V.44. – No. 8/9. – P. 2269 - 2272.
51. Халтурин В.Г., Кульметьева В.Б., Климов Л.А. Нанокристаллическая керамика системы ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученная из ультрадисперсных порошков, синтезированных методом лазерного испарения мишени // В сб.: Проблемы современного материаловедения и технологий. – Пермь: РИТЦ ПМ, 1997. – С. 194 - 202.
52. Ahn J.P., Huh M.Y. Microstructure and Properties of Sintered Nanophase Tin Oxide // Proceedings of 2<sup>nd</sup> Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing.– Korea, KIMM, 1995. – P. 2171 - 2176.
53. Suryanarayanan Iyer R., Sastry S.M.L. Consolidation of Nanoparticles – Development of a Micromechanistic Model // Acta Materialia. – 1999. – V.47. – No.10. – P. 3079 – 3098.
54. Lannutti J.J. Characterization and Control of Compact Microstructure // MRS Bulletin. – 1997. – V.22. – No. 12. – P. 38 – 44.
55. Cooper A.R., Eaton L.E. Compaction Behavior of Several Ceramic Powders // Journal of American Ceramic Society. – 1962. – V.45. – No. 3. – P. 97 – 101.
56. Compaction Stress in Fine Powders. – In: Nanostructured Powders and Their Industrial Applications. / J.E.Scott, V.M.Kenkre, E.A.Pease, A. J.Hurd // MRS Symposium Proceedings.– Warrendale, USA,– 1998.– V.520. – P. 33-42.
57. Попильский Р.Я., Пивинский Ю.Е. Прессование порошковых керамических масс. – М.: Металлургия, 1983. – 176 с.
58. Штерн М.Б., Сердюк Г.Г., Максименко Л.А., Трухан Ю.В., Шуляков Ю.М. Феноменологические теории прессования порошков.– Киев: Наукова думка, 1982.– 140с.
59. Humphreys F.J., Prangnell P.B., Bowen J.R. et. al. // Phil. Trans. R. Soc. Lond. 1999.– V.375A.– P.1663.

60. Красильников Н.А. Формирование ультрамелкозернистой структуры в материалах после интенсивной пластической деформации // Вестник УГАТУ.– 2002.– С. 207-211.
61. Губин С.П., Кокшаров Ю.А., Хомутов Г.Б., Юрков Г.Ю. Магнитные наночастицы: методы получения, строение и свойства // Успехи химии.– 2005.– Т.74.– №6.– С.539–549.
62. Тонкодисперсные порошки стабилизированного диоксида циркония с чешуйчатой формой частиц / Дедов Н.В. [и др.] // Стекло и керамика.– 1995.– №12.– С. 12–14.
63. Панова Т.И., Глушкова В.Б., Лапшин А.Е. Синтез нанокристаллических твёрдых растворов на основе диоксидов циркония и гафния // Физика и химия стекла.– 2008.– Т.34.– №2.– С.265–274.
64. Макаров П.В., Бекетов К.А., Атаманов О.А., Кульков С.П. Вязкая конструкционная керамика: моделирование эволюции структуры мезообъёма под нагрузкой. // В кн.: Физическая мезомеханика и компьютерное конструирование материалов./ Под ред. В.Е.Панин, П.В.Макаров, С.Г.Псахье. – Новосибирск: Наука, 1995. – Т.2., С. 153 - 171.
65. Компьютерное моделирование микрокомпозиционной керамики с высокой внутризёрненной подвижностью / В.И. Верещагин, М.А. Сергеев, Ю.В. Бородин, О.Г. Шевелев // Огнеупоры и техническая керамика. – 1999. – №10. – С. 4 - 7.
66. Glass S.J., Ewsuk K.G. Ceramic Powder Compaction // MRS Bulletin. – 1997. – V.22. – No. 12. – P. 24 – 28.
67. Nonlocal Approach to the Analysis of the Stress Distribution in Granular Systems. I. Theoretical Framework / Kenkre V.M., Scott J.E., Pease E.A., Hurd A.J. // Physical Review E. – 1998. – V.57. – No. 5. - P. 5841 – 5849.
68. Khasanov O.L., Dvilis E.S., Sokolov V.M., Pokholkov Yu. P. Ceramic Powders Dry Compaction under Powerful Ultrasound Action// Key Eng. Mat. 2004.– Vol. 264–268.– P. 73–76.
69. Khasanov O.L., Dvilis E.S. Net shaping Nanopowders with powerful ultrasonic action and methods of density distribution control // Advances in Applied Ceramics.– 2008.– Vol. 107.–No 3.–P.135–141.
70. Khasanov O.L., Dvilis E.S., Sokolov V.M., Pokholkov Yu. P. Mechanisms of dry powder net-shaping under ultrasonic vibration and by the collector method // Global Roadmap for Ceramics.– Proceedings of the 2<sup>nd</sup> Inter. Congress on Ceramics.– Verona ( Italy), June 29- July 4 2008.– P.359–368.
71. Бальшин М.Ю. Порошковая металлургия. – М.: Машгиз, 1948. – 286 с.

72. Машиностроение. Энциклопедия. Справочное изд. Том 3-6. Технология производства изделий из композиционных материалов, пластмасс, стекла и керамики. М.: Машиностроение, 2006.- с.513.
73. Андриевский Р.А. Порошковое материаловедение.– М.: Metallurgia, 1991.– 205с.
74. Шевченко В.Я., Баринов С.М. Техническая керамика.– М.: Наука, 1993.–197с.
75. Константинова Т.Е., Деканенко В.М., Волкова Г.А. и др. Мартенситное превращение в  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  системе, индуцированное высоким гидростатическим давлением // *Материаловедение.*–2000.– №1.–С.36-38.
76. Стрекаловский В.Н., Полежаев Ю.М., Пальгуев С.Ф. Оксиды с примесной разупорядоченностью.– М.: Наука, 1987.–156с.
77. Гогоци Г.А. Конструкционная керамика: получение, свойства, применение.– Киев.Наукова думка, 1994.–191с.
78. Яффе Б., Кук У., Яффе Г. Пьезоэлектрическая керамика.–М.: Мир, 1974.– 288 с.
79. Фесенко Е. Г., Данцигер А.Я., Разумовская О.Н. Новые пьезокерамические материалы.–Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 1983.– 160 с.
80. Веневцев Ю.Н., Политова Е.Д., Иванов С.А. Сегнето- антисегнето-электрики семейства титаната бария.–М.: Химия, 1985.– 255 с. Vuchanan Relva C. Ceramic materials for electronics. .–New York, 2004.– 675 p.
81. Писаренко Г.Г. Прочность пьезокерамик.–Киев: Наукова Думка, 1987.– 232 с.,
82. Окадзаки К. Технология керамических диэлектриков.–М.: Энергия, 1976.– 336 с.
83. Климов В.В., Семёнова Н.И., Бронников А.Н. Влияние добавок оксидов Mn, Bi, Zn на электрофизические свойства пьезокерамики на основе цирконата-титаната свинца. // *Неорганические материалы.*– 2006.– Т. 42, №5.– С. 634-638.
84. Christian Michel, Jean-Michel Moreau, Gary D. Fchenbach, Robert Cerson. J.James Atomic structures of tworpombenedral ferroelectric phases in the  $Pb(Zr,Ti)O_3$ . Solid Solution serues // *Solid State Commun.*– 1969.– Vol.7.– P. 865-868.
85. Glazer A.M., Mabud S.A., Clarke R. Powder Profile Refinement of Lead Zirconate Titanate of Severol Temperatures  $PbZr_{0.3}Ti_{0.1}O_3$  // *Acta Crystallographica.*– 1977.–Vol. B 34, part 4.– P 1060-1065.
86. Лимарь Т.Ф., Уварова К.А., Булачева А.Ф. О получении титаната стронция методом совместного осаждения // *ЖВХО им. Менделеева.*– 1965.– Т. 10, № 3.–С. 350.

87. K. Kakegawa and J. Mohri and T. Takahashi, H. Yamamura and S. Shirasaki. A compositional Fluctuation and Properties of  $\text{Pb}(\text{Zr}, \text{Ti})\text{O}_3$  // *Solid State Communications*.– 1977.– Vol. 24.– P. 769-772.
88. Гриднев С.А. Диэлектрики с метастабильной электрической поляризацией // *Соросовский образовательный журнал*.– 1997.– №5.– С. 105–111.
89. Tsang-Tse Fang, Huey-Lin Hsieh and Fuh-Shan Shiau Effect of pore morphology and grain size on the dielectric properties and tetragonal-cubic phase transition of high-purity barium titanate // *J. Am. Ceram. Soc.*–1993– Vol. 76[5].– P. 1205-1211.
90. Головки Ю.И., Радченко М.Г., Колесова Р.В. и др. Структурные аномалии в мелко дисперсном  $\text{BaTiO}_3$  // *Кристаллография*.– 1980.– Т. 25.– № 1.– С. 195-196.
91. Захарченко И.Н., Радченко М.Г., Сапожников Л.А. и др. Фазовые переходы в сегнетоэлектрических плёнках с различным структурным совершенством.// *Кристаллография*.– 1998.– Т. 43.– №1.– С. 131-133.
92. Buscaglia V., Buscaglia M.T., Viviani M. and ets Grain size and grain boundary-related effects on the properties of nanocrystalline barium titanate ceramics. // *J. Eur. Ceram. Soc.*– 2006.– Vol. 26.– P. 2889-2898.
93. Гавриляченко В.Г., Кузнецова Е.М., Семенчев А.Ф., Склярова Е.Н. Динамическая усталость при переполяризации керамики на основе цирконата-титаната свинца с различной сегнетожесткостью. // *Физика твёрдого тела*.– 2006.– Т. 48.– В. 6.– С. 1080-1083.
94. Салей В.С., Прилипко Ю.С., Пилипенко Н.П., Константинова Т.Е. Влияние обработки ЦТС-порошков ультразвуком, СВЧ-излучением, и высоким гидростатическим давлением на свойства пьезокерамики.// *Физика и техника высоких давлений*.– 2002.– Т. 12.– №2.– С. 46 – 51.
95. Справочник по электротехническим материалам. Т.3. / Под ред. Корицкого Ю.В., Пасынкова В.В., Тареева Б.М.– Л.: Энергоатомиздат, 1988.–728 с.
96. Сегнетоэлектрики в технике СВЧ / Под ред. Вендика О.Г.–М.: Советское радио, 1979.– 272 с.
97. Прозрачная керамика/ Г.А. Выдрик, Т.В. Соловьева, Ф.Я. Харитонов – М.: Энергия, 1980. – 96 с.
98. Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Часть 3. Микроструктура и процессы рекристаллизации в керамических оксидных материалах // *Огнеупоры и техническая керамика*.– 1996.– №7.– С. 2-7.

99. С. Багаев, В. Осипов, М. Иванов, В.Соломонов, В. Платонов, А. Орлов, А. Расулева, С. Ватник, И. Ведин, А. Майоров, Е. Пестриков, А. Шестаков, А. Салков. Высокопрозрачная керамика на основе  $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$  // Фотоника.– 2007.– №5.– С. 24-29.
100. Свойства прозрачной керамики  $\text{Nd}:\text{Y}_2\text{O}_3$ , полученной импульсным прессованием и спеканием слабоагрегированных нанопорошков / Иванов В.В. [ и др.] // Физика и химия стекла.–2007.– Т.33.– № 4.– С. 536-545.
101. Оптическая  $\text{Nd}^{3+}\text{Y}_2\text{O}_3$  керамика из нанопорошков, спрессованных статическим давлением с ультразвуковым воздействием / Осипов В.В., Хасанов О.Л., Шитов В.А. и др.] // Российские нанотехнологии.– 2008.– Т.3.– № 7-8.
102. Ikesue A., Kinoshita T., Kamata K., Yosida K. Fabrication and optical properties of high- performance polycrystalline Nd:YAG ceramics for solid-state laser // J. Am. Ceram. Soc., 1995, 78(4), P. 1033- 1040.
103. Карлов Н.В. Лекции по квантовой электронике.– М.: Наука, 1988.– 336 с.
104. Акчурин М.Ш., Гайнутдинов Р. В., Каминский А.А. Механизмы образования и свойства лазерных нанокристаллических керамик на основе кубических оксидов  $\text{Y}_2\text{O}_3$  и  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. – 2006. — № 9. – С.78–82.
105. Неравновесные акустические фононы в нанокристаллических керамиках на основе  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$  / Барабаненков Ю.Н., Иванов С.Н. Таранов Е.Н. и др. // Письма в ЖЭТФ.– 2004.– Т.79.– Вып.7-8.– С.421– 424.
106. Гузеев В.В. Регулирование температуры спекания керамики на основе диоксида циркония // Стекло и керамика. – 1995. – №10. – С. 25 – 29.
107. Кривобоков В.П., Пашенко О.В., Хасанов О.Л. Десорбция газов с поверхности алюминия под действием сильнофокусированных наносекундных пучков электронов // Известия вузов. Физика. – Томск, 1988. – Деп. в ВИНТИ 25.05.88, № 4054-В88.
108. Кривобоков В.П., Хасанов О.Л., Ча В.А. Исследования методом ядерного гамма-резонанса ультрадисперсных частиц железа, полученных электрическим взрывом проводников. - Ядерно-физические методы и их приложение для анализа состава веществ. Труды НИИЯФ при ТПИ. Вып.10. – М., Энергоатомиздат, 1984. – С. 84 - 88.
109. Aydin I., Briscoe B.J., Ozkan N. Modeling of Powder Compaction: A Review // MRS Bulletin. – 1997. – V.22. – No. 12. – P. 45 – 51.

110. Structure and Mechanical Behavior of Bulk Nanocrystalline Materials / J.R. Weertman, D. Farkas, K. Hemker, et al. // *MRS Bulletin*. – 1999. – V.24. – No. 2. – P. 44 – 50.
111. Synthesis, Characterization and Properties of Nanophase TiO<sub>2</sub> / R.W. Siegel, S. Ramasamy, H. Hahn, et al. // *Journal of Material Research*. – 1988. – V.3. – No. 6. – P. 1367 – 1372.
112. Хасанов О.Л. Научные основы сухого компактирования ультрадисперсных порошков в технологии изготовления нанокерамики: Дис. ... докт. техн. наук.– Томск.–2003.– 405с.
113. Хасанов О.Л., Двилис Э.С., Похолков Ю.П., Соколов В.М. Механизмы ультразвукового прессования керамических нанопорошков // *Перспективные материалы*.– 1999.– №3.– С.88-93
114. Структура и фазовый состав циркониевой нанокерамики, изготовленной с применением ультразвукового прессования / О.Л.Хасанов, Ю.Ф.Иванов, Н.А.Попова и др. // *Перспективные материалы*. – 1999. – № 5. – С 52 – 60.
115. Хасанов О.Л., Похолков Ю.П., Соколов В.М., Двилис Э.С. и др. Ультразвуковая обработка наноструктурных порошков для изготовления циркониевой технической керамики // *Перспективные материалы*.– 2000.– №1.– С.50-55
116. Ультразвуковая технология изготовления конструкционной и функциональной нанокерамики /О.Л. Хасанов, В.М. Соколов, Э.С. Двилис, Ю.П. Похолков // *Перспективные материалы*. – 2002. – №1. – С. 76 – 83.
117. On the Processing of Nanocrystalline and Nanocomposite Ceramics / B.H. Kear, J. Colaizzi, W.E. Mayo, S.-C. Liao // *Scripta Materialia*. – 2001. – V. 44. – No. 8/9. – P. 2065 – 2068.
118. Mechanisms of Ultrasonic Pressing of Ceramic Nanopowders / O.L. Khasanov, E.S. Dvilis, Yu.P. Pokholkov, V.M. Sokolov // *Journal of Advanced Materials*. – 2001. – V.5. – No. 3. – P. 69 – 75
119. Effect of Ultrasonic Compaction of Nanopowder on Structure and Fracture Character of Zirconia Nanoceramics / O.L. Khasanov, Yu.P. Pokholkov, Yu.F. Ivanov, et al. // In: *Fracture Mechanics of Ceramics*. - Kluwer Academic/Plenum Publishers. – 2002. – V.13. – P. 503 – 512.
120. Тонкая техническая керамика / Под ред. Янагида Х. Пер. с японского. – М.: Металлургия, 1986. – 279 с.
121. Степанчук А.М. Закономерности прессования порошковых материалов. – Киев: НМК ВО, 1992. – 176 с.
122. Кипарисов С.С., Либенсон Г.А. Порошковая металлургия. – М.: Металлургия, 1972. – 528 с.

123. Bhaduri S.B. Recent Developments in Ceramic Nanocomposites // Journal of Metals. – 1998. – P. 44 – 51.
124. Баландин П.П. К вопросу о расчёте процесса прессования // Огнеупоры. – 1938. – № 3. – С. 1081 – 1084.
125. Бережной А.С. О зависимости между давлением прессования и пористостью необожжённых огнеупорных изделий // Огнеупоры. – 1947. – № 3. – С. 124 – 130.
126. Бережной А.С. Влияние давления прессования на свойства магнетитовых огнеупоров // Огнеупоры. – 1954. – № 4. – С. 213 – 222.
127. Казакевич С.С. О зависимости уплотнения шамотных масс от давления при полусухом прессовании // Огнеупоры. – 1957. – № 7. – С. 120 – 123.
128. Агранат Б.А., Гудович А.П., Нежевенко Л.Б. Ультразвук в порошковой металлургии. – М.: Металлургия, 1986. – 168 с.
129. Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства, области применения: Справочник / Сост. И.М. Федорченко, И.Н. Францевич, И.Д. Радомысельский и др. – Киев: Наукова Думка, 1985. – 624 с.
130. Блехман И.И. Вибрационная механика. – М.: Физматлит, 1994. – 400 с.
131. Северденко В.П., Клубович В.В. Прессование трудноформуемых материалов при наложении ультразвуковых колебаний // Ультразвуковые методы интенсификации технологических процессов. – М.: Металлургия, 1970. – С. 287 – 290.
132. Ультразвук: Маленькая энциклопедия / Гл. ред. И.П. Голямина. – М.: Советская энциклопедия, 1979. – 400 с.
133. Козлов А.В. Акустопластический эффект при пластической деформации металлов с наложением ультразвука // Металлофизика и новейшие технологии. – 1999. – Т.21. – №5. – С. 75 - 78.
134. Карагедов Г.Р., Ляхов Н.З. Получение и спекание ультрадисперсного порошка  $Al_2O_3$ . // Физикохимия ультрадисперсных (нано-)систем: Труды. IV Всероссийской конференции – М.: МИФИ, 1999. – С. 284 - 288.
135. Шевченко А.В., Рубан Ф.К., Дудник Е.В. Высокотехнологичная керамика на основе диоксида циркония // Огнеупоры и техническая керамика. – 2000. – №9. – С.2-8.
136. Григорьев О.Н., Котенко В.А., Щербина О.Д. и др. Исследование прочностных свойств горячепрессованных керамических материалов на основе нитрида алюминия с добавками оксида иттрия // Огнеупоры и техническая керамика. – 2005. – №9. – С.2-6.

137. M. Karel, S. Sarka. Effect of sintering schedule on grain size of oxide ceramics // J. Mater. Sci. – 2005. – Т. 40.– № 21. – С. 5581-5589.
138. Дудник Е.В., Зайцева З.А., Шевченко А.В. и др. Методы формования дисперсных порошков на основе диоксида циркония. ( Обзор) // Порошковая металлургия.– 1993.– №8.– С.16-23.
139. Злобин Г.П. Формирование изделий из порошков твёрдых сплавов. – М.: Металлургия, 1980. – 224 с.
140. Kim H.G., Lee H.M., Kim K.T. Near-Net-Shape Forming of Ceramic Powder Under Cold Combination Pressing and Pressureless Sintering // Journal of Engineering Materials and Technology. – 2001. – V.123. – P. 221 – 228.
141. Клячко Л.И., Уманский А.М., Бобров В.Н. Оборудование и оснастка для формования порошковых материалов. – М.: Металлургия, 1986. – 336 с.
142. Тимохова М.И. Некоторые особенности квазиизостатического прессования // Стекло и керамика.– 2002.– №1.– С. 20–25.
143. Тимохова М.И. Квазиизостатическое прессование в серийном производстве керамики (обзор) // Стекло и керамика. – 2002. – №8. – С. 14- 19.
144. Акимов Г.Я., Прохоров И.Ю., Тимченко В.М. Влияние квазигидростатического обжата на механические свойства керамики в системе  $ZrO_2 + 3\text{мол}\% Y_2O_3$  // Огнеупоры и техническая керамика. – 2002. – №3. – С. 39 – 41.
145. Высокоогнеупорные материалы на основе диоксида циркония / Д.С. Рутман, Ю.С. Торопов, С.Ю. Плинер и др. – М.: Металлургия, 1985. – 136 с.
146. Шахов С.А. Влияние ультразвуковой обработки на кинетику спекания бериллиевой керамики // в печати.– 2008.
147. Галахов В.А., Куцев С.В., Крючков В.А. Влияние давления формования на спекаемость субмикронных порошков тетрагонального диоксида циркония //Огнеупоры.–1993.–№2.–С.5-11.
148. Новые технологии получения порошков и современных материалов из них/ Ильющенко А.Ф., Савич В.В., Звонарев Е.В., Пилиневич Л.П., Беляев А.В.// Наука – Производству.– 2007.– №6 (99).– С. 26–32.
149. Горохов В.М., Звонарев Е.В., Севостьянов Е.С., Устинова Г.П. Теплое прессование порошковых материалов на основе железа: компьютерное моделирование и эксперимент// Порошковая металлургия.– 2002.– Вып. 25.– С. 50-53.

150. Иванов В.В., Вихрев А.Н., Ноздрин А.А. Прессуемость наноразмерных порошков  $Al_2O_3$  при магнитно-импульсном нагружении // Физика и химия обработки материалов. – 1997. – №3. – С. 67 - 71.
151. Горячее динамическое компактирование наноразмерных порошков оксидов алюминия и титана / В.В. Иванов, Ю.А. Котов, А.Н. Вихрев, Н.И. Носкова // Доклады академии наук. – 1997 – Т.352 – №6 – С. 759-761.
152. Иванов В.В., Хрустов В.Р. Синтез керамики из наноразмерного порошка  $Al_2O_3$ , спрессованного магнитно-импульсным способом // Неорганические материалы. – 1998. – Т.34. – №4. – С. 495 – 499.
153. Иванов В.В., Паранин С.Н., Вихрев А.Н., Ноздрин А.А. Эффективность динамического метода уплотнения наноразмерных порошков // Материаловедение.–1997.– №5.–С.49–55.
154. Панова Т.И., Глушкова В.Б., Деген М.Г., Савченко Е.П. Кинетика роста зерен в керамике на основе  $ZrO_2$ , уплотненной с применением энергии взрыва // Неорганические материалы. – 1999. – Т.35. – № 2. – С. 233 – 236.
155. Королев П.В., Кульков С.Н. Изменение микроструктуры и фазового состава ультрадисперсного плазмохимического порошка  $ZrO_2(Y)$  после ударноволновой обработки // Перспективные материалы. – 1998. – №2. – С. 55 - 60.
156. Прюммер Р. Обработка порошкообразных материалов взрывом. – М., Мир, 1990. – 126 с.
157. Park J.H., Sung J.S., Youm K.S. Development of a New Forming Method (Pressureless Powder Packing Forming Method) and its Characteristics // Journal of Materials Science. – 1998. – V. 33. – P. 1907 – 1914.
158. Иванов В.В., Ноздрин А.А., Паранин С.Н., Заяц С.В. Установка проходного магнитно- импульсного прессования порошков//Физико-химия ультрадисперсных систем: Труды 5 Всерос. Конф.– Екатеринбург; УрО РАН, 2001.– Т.1.– С. 229–233.
159. Болтачев Г.Ш., Волков Н.Б., Иванов В.В., Паранин С.Н. Модель динамического прессования гранулированной среды// Прикладная механика и техническая физика.– 2008.– Т 49.– №2.– С. 211–215.
160. Прочная керамика на основе оксида алюминия, получаемая с использованием магнитно-импульсного прессования композитных нанопорошков / Иванов В. В., Кайгородов А. С., Хрустов В. Р., Паранин С. Н., Спириин А. В. // Рос. нанотехнологии.– 2006. – Т.1.– № 1/2. – С. 201-207.
161. Particularities of Powerful Ultrasound Action on Nanostructured Powders / O.L. Khasanov, Yu.P. Pokholkov, V.M. Sokolov, et al. // In:

- Nanostructured Powders and Their Industrial Applications. – MRS Symposium Proceedings. Warrendale, USA. – 1998. – V.520. – P. 77 – 82.
162. Ультразвуковые преобразователи / Под ред. Е. Кикучи. Перевод с английского под ред. И.П.Голяминой.– М.: Мир, 1972.– 424с.
  163. Агранат Б.А., Дубровин М.А., Хавский Н.Н., Эскин Г.И. Основы физики и техники ультразвука.– М.: Высшая школа, 1987.– 352с.
  164. Гершгал В.В., Фридман В.М. Ультразвуковая технологическая аппаратура.– М.: Энергия, 1976.– 320с.
  165. Теумин И.И. Ультразвуковые колебательные системы.– М.: Машгиз, 1959.– 331с.
  166. Ультразвуковая пресс-форма: Свидетельство Роспатента на полезную модель № 4248 от 16.06.97. МПК6 В22/ F3/03. Соколов В.М., Хасанов О.Л., Двилис Э.С., Похолков Ю.П.
  167. Роман О.В., Скороход В.В., Фридман Г.Р. Ультразвуковой и резистометрический контроль в порошковой металлургии.– Минск. Вышш. шк., 1989.– 182с.
  168. Кулемин А.В. Ультразвук и диффузия в металлах.– М.: Металлургия, 1978.–200с.
  169. Хасанов О.Л. Структура и свойства циркониевой керамики, зготовленной ультразвуковым компактированием нанопорошков // Конструкции из композиционных материалов.– 2007.– Вып.1.– С.60–72.
  170. Хасанов О.Л., Двилис Э.С., Качаев А.А. Метод коллекторного компактирования нано- и полидисперсных порошков // Томск. Изд. ТПУ, 2009.– 105с.
  171. Shaw D.T. Emerging Research in Nanoparticles, Nanostructure Materials and Nanodivices // Proc. Int. Conf. & Exhibition on Nanometer Technology and Application. – PC Com, 2001. – № 6 (Special Issue). – P. 8 – 13.
  172. Андриевский Р.А. Получение и свойства нанокристаллических тугоплавких соединений // Успехи химии. – 1994. – Т.63. – №5. – С. 431 – 448.
  173. Кристаллизация аморфного сплава Pd-Cu-Si в условиях ползучести / Физика металлов и металловедение.– 1994.– Т.77.– №5.– С.89–94.
  174. Fech H.-J. Nanostructure Formation by Mechanical Attrition // Nanostructured Materials. – 1995. – V.1. – No.1. – P. 33 – 42.
  175. Gunster J., Engler S., Heinrich J.G. Forming of Complex Shaped Ceramic Products via Layer-wise Slurry Deposition ( LSD) // Bulletin of ECerS.–2003.– No1.– P.25–28.
  176. Новые возможности нанолитографии зондом атомно-силового микроскопа / Щеглов Д.В., Родякина Е.Е., Латышев А.В., Асеев А.Л.//

- В сб. статей: «Нано- и микросистемная техника. От исследований к разработкам» под ред. Мальцева П.П.– М.: Техносфера, 2005.– С.241–254.
177. Chartier T., Chaput C. Stereolithography as a Shaping Technique for Ceramics // Bulletin of ECerS.– 2003.– №1.– P.29–32.
  178. Ивановский А.Л. Неуглеродные нанотрубки: синтез и моделирование // Успехи химии.– 2002.– Т.71.– №3.– С.203–222.
  179. Omori M. Basic Research and Industrial Production Using the Spark Plasma System ( SPS) // Mater.Sci. Eng.– 2000.– A287(2).–P.183-188.
  180. Hiroshi Maiwa. Dielectrical and electromechanical properties of Ba( Zr<sub>x</sub>Ti<sub>1-x</sub>)O<sub>3</sub> (X=0 and 0,2) ceramics prepared by spark plasma sintering .// Global Roadmap for Ceramics- ICC2 Proceedings, Verona, June 29- July 4, 2008.
  181. Ling Bai, Xiaodong Mao, Weiping Shen, Changchun Ge Comparative study of -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> powders prepared by SHS sintered by spark plasma sintering and hot pressing // J. of Univrsity and Texnology Beijing.– 2007.– Vol.14.– №3.– P.271–275.
  182. Fabrication of B-C ceramics by reactive synthesis and densification using spark plasma sintering / L.M. Zhang, S. Zhang, Q.Shen, C.B. Wang, L. Li // Global Roadmap for Ceramics- ICC2 Proceedings, Verona, June 29- July 4, 2008.
  183. Spark plasma sintering technique for reaction sintering of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ Ni nanocomposite and its mechanical properties / Toshihiro Isobe, Keiji Daimon, Toshihiro Sato end al. // Ceramics International.– 2008.– Vol. 34.– P. 213–217.
  184. Alumina-based nanocomposites consolidated by spark plasma sintering /Guo-Dong Zhan, Joshua Kuntz, Julin Wan end al.// Scripta Materials.– 2002.– Vol.47.– P.737–741.
  185. Alumina-silicon carbide laminated composites by spark plasma sintering /Sglavo V. M., Genua F.De, Molinari A., Casari F. // Global Roadmap for Ceramics- ICC2 Proceedings, Verona, June 29- July 4, 2008.
  186. Dobedoe R.S., West G.D., Lewis M.H. Spark Plasma Sintering of Ceramics// Bulletin of ECerS, 2003.– Vol.1.–P.19–24.
  187. Kerbe, F. Keramik aus Nanopulvern: Verfahrenstechnik und Anwendungen. Teil 1 / Керамика из нанопорошков: технология и применение. Часть 1 / Kerbe F. // Keram. Z. – 2007. – Т. 59.– № 1. – P. 26 – 29.
  188. Aging effect of 8 mol; YSZ ceramics with different microstructures = Старение керамики из ZrO[2], стабилизированного 8 мол. = Y[2]O[3], (8YSZ) с различной микроструктурой / Balakrishnan N., Takeuchi T., Nomura K., Kageyama H., Takeda Y. // J. Electrochem. Soc. –2004. – Vol. 151.– № 8. – P. A1286-A1291.

189. Сапожников М.Я., Булавин И.А. Машины и аппараты силикатной промышленности. – М.: Промстройиздат, 1950.– Ч 1.– 492 с.
190. Ефашкин Г.В., Черных В.А. О гиперболической зависимости прочности прессованных изделий от давления прессования // Конструкционные углеграфитовые материалы. – М.: Металлургия, 1964. – Ч. 1. – С. 256 – 261.
191. W.H. Wollaston. – Phil. Trans. – No 119. – Vol.1.– P.1829.
192. Janssen H.A. Tests on Grain Pressure Silos // Z. Vereinschr. Dtsch. Ing. –1895.– Vol. 39 .– P 1045 – 1049.
193. Стрелов К.К. О пропрессовке изделий // Огнеупоры.– 1957.– №1. – С.38–42.
194. Покровский Г.И. Исследования по физике грунтов. / Изд. Института ВОДГЕО, Гл. ред. строительной литературы.– М.–Л, 1937.– С. 136.
195. Анциферов В.Н., Перельман В.Е. Механика процессов прессования порошковых и композиционных материалов.– М.,2001.– 628с.
196. Соппротивление материалов / Под ред. Писаренко Г.С.– 5-ое изд., перераб. доп.– Киев.: Вища шк., 1986.– 775с.
197. Кайнарский И.С. /В сб. трудов ВИО.– Харьков, 1956.– Ч.1.– С.229–275.
198. Терцаги К. Строительная механика грунтов на основе их физических свойств.– Госстройиздат, 1933.
199. Wu J.–M., Wu C.–H. Sintering Behaviour of Highly Agglomerated Ultrafine Zirconia powders // J/ Mater. Sci.–1988.–V.23.– No 9.– P.3290–3299.
200. Попильский Р.Я., Смоля А.В. О послойной плотности огнеупорных масс при прессовании // Огнеупоры.– 1948.– №11.– С. 507–514.
201. Хасанов О.Л., Двилис Э.С., Соколов В.М. Построение кривых уплотнения керамических порошков на основе однопараметрического уравнения прессования //Огнеупоры и техническая керамика.– 2001.– №1.– С.40-44.
202. Двилис Э.С. Развитие теоретических основ и разработка способов холодного одноосного прессования порошковых материалов с применением ультразвукового воздействия: Дис. ... канд. Физ.-мат.наук.– Томск, 2002.– 240с.
203. Roy W.Rice. Comment on Effective Elastic Moduli of Porous Ceramic Materials // J. Am. Ceram. Soc.–1995.–No78(6).– P.1711.
204. Фридман Г.Р. Особенности распространения упругих колебаний в пористых порошковых металлах // Реологические модели и процессы пористых порошковых и композиционных материалов.– Киев: Наукова думка, 1985.– С.106–114.

205. Баби́ков О.И. Ультразвук и его применение в промышленности.– М.: Гос. Изд. Физ-мат. Лит., 1958.– 260с.
206. Ультразвуковое компактирование циркониевой керамики из ультрадисперсных порошков / О.Л. Хасанов, Ю.П. Похолков, В.М. Соколов и др. // Стекло и керамика. – 1995. – №7. – С. 15 - 18.
207. Козлов А.В. Энергия активации движения дислокаций при деформации с наложением ультразвука // Металлофизика и новейшие технологии. – 1999. – Т. 21. – № 10. – С. 56 – 59.
208. Степанов Ю.Н. Механизм разрушения хрупких и пластичных образцов при ультразвуковом воздействии. – Физика и химия обработки материалов. – 2000. – № 5. – С. 96 – 100.
209. Степанов Ю.Н., Алёхин В.П. Изменение распределения плотности краевых дислокаций в образце при возникновении стоячей волны // Физика и химия обработки материалов. – 1999. – № 1. – С. 78 – 83.
210. Ultrasonic Treatment of Nanostructured Powders for the Production of Zirconia Ceramics / O.L. Khasanov, Yu.P. Pokholkov, V.M. Sokolov, et al. // In: Nanostruct. Powder and Their Ind. App.– MRS Symp. Proc.– Warrendale, USA, 1998.– Vol. 520.– P. 197 – 203.
211. Влияние ультразвуковой обработки УДП на структуру циркониевой нанокерамики / О.Л. Хасанов, Ю.П. Похолков, В.М. Соколов и др. – В Сб. науч. трудов IV Всероссийской конференции Физико-химия ультрадисперсных систем. – М.: МИФИ, 1999. – С. 303 - 307.
212. Karban O.V., Khasanov O.L. Investigation of ZrO<sub>2</sub> Nanoceramics Microstructure. - Proceedings of International Workshop “Scanning Probe Microscopy”. – Nizhny Novgorod. – March 2-5, 2003. – P. 128 - 130.
213. Данцингер А.Я., Резниченко Л.А., Дудкина С.И. sВлияние состава, кристаллической структуры и условий получения на микроструктуру сегнетокерамики// Неорг. материалы. – 1998. – Т. 34. – № 6. – С. 742–745.
214. Фёдорова Е.Н. Получение и свойства керамики на основе наноразмерных порошков оксида алюминия: Автореф. канд. тех. наук. – Красноярск, КГТУ 2001. – 24 с.