

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

О.Л. Хасанов, Э.С. Двилис, В.В. Полисадова,
А.П. Зыкова

ЭФФЕКТЫ МОЩНОГО УЛЬТРАЗВУКОВОГО
ВОЗДЕЙСТВИЯ НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА
НАНОМАТЕРИАЛОВ

Учебное пособие

Издательство
Томского политехнического университета
Томск 2008

ББК 30.3–3'3,1Я73
УДК 620.3(075.8)
Э 949

Хасанов О.Л.

Э 949 **Эффекты мощного ультразвукового воздействия на структуру и свойства наноматериалов: учебное пособие / О.Л. Хасанов, Э.С. Двилис, В.В. Полисадова, А.П. Зыкова – Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2008. – 149 с.**

В предлагаемом учебном пособии излагаются результаты исследования физико-механических свойств керамик, изготовленных из нанопорошков соответствующих составов методом сухого одноосного прессования при одновременном воздействии ультразвука, приведены результаты исследований распределения зерен и пор по размерам, плотности, микротвердости, трещиностойкости и других характеристик полученных керамик. Систематизированы эффекты ультразвукового воздействия на различных этапах УЗ-компактирования по типу, характеру и результатам влияния на свойства прессовок и характеристики спечённой керамики. Кроме того, приведены результаты исследований, экспериментально подтверждающие явление сосуществования в одной наночастице ZrO_2 -5% Y_2O_3 нескольких полиморфных модификаций, разделённых протяжённой когерентной границей. Предназначено для студентов и инженеров направления «Материаловедение, наноматериалы и нанотехнологии».

УДК 620.3(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

Условные обозначения	5
ВЕДЕНИЕ	6
Глава 1. Особенности воздействия ультразвука на твердофазные системы	10
1.1 Влияние ультразвукового воздействия на твердофазный синтез ...	10
1.2 Влияние ультразвукового воздействия на дислокационную структуру кристалла	17
1.3 Механизм разрушения хрупких и пластичных материалов при ультразвуковом воздействии	20
1.3.1 Механизм хрупкого разрушения	21
1.3.2 Механизм хрупко-пластичного разрушения	23
1.4 Акустопластический эффект при пластической деформации с наложением ультразвука	24
1.5 Влияние кавитационного ультразвукового воздействия на диспергирование порошковых материалов	28
Глава 2. Эффекты активации наноструктурных порошков мощным ультразвуковым воздействием	33
2.1 Влияние предварительной ультразвуковой обработки на технологические свойства порошков	33
2.2. Не кавитационная УЗ-активация нанопорошков ZrO_2 -5вес% Y_2O_3 , Al_2O_3	45
2.3. Особенности структуры наночастиц, активированных мощным ультразвуковым воздействием	55
2.4 Воздействие ультразвука на распределение элементов в наночастицах	60
Глава 3. Влияние ультразвукового воздействия при компактировании порошков на свойства спеченных керамик	65
3.1 Разработка ультразвуковых пресс-форм для сухого прессования нанопорошков	66
3.1.1 Конструкции ультразвуковых пресс-форм с радиально-подведёнными колебаниями	67
3.1.2 Конструкции ультразвуковых пресс-форм с продольно-подведёнными колебаниями	68
3.2. Распространение ультразвука в среде нанопорошков переменной плотности	71
3.3. Влияние УЗ-компактирования нанопорошка состава ZrO_2 -5вес% Y_2O_3 на микроструктуру циркониевой керамики	74
3.4.1. Структурно-масштабная иерархия нанокерамики Y-ТЦП	79
3.4.1.1. Анализ фазового состава нанокерамики Y-ТЦП методами	

ПЭМ.....	84
3.4.1.2. Дефектная субструктура нанокерамики Y-TЦП	85
3.4.1.3. Исследования микроструктуры нанокерамики Y-TЦП методами АСМ	87
3.5. Свойства циркониевой керамики, изготовленной с применением УЗ-компактирования и спеченной в вакууме	92
3.6. Влияние УЗ-прессования нанопорошков YSZ на твёрдость, прочность и ударную вязкость керамики	105
3.7. УЗ-компактирование пьезокерамики Pb(Zr,Ti)O ₃	110
3.7.1. УЗ-компактирование порошка Pb(Zr,Ti)O ₃ и качество спечённой керамики	111
3.7.2. УЗ-компактирование стандартного порошка ЦТС-19 и свойства спечённой пьезокерамики	115
3.8. Оптическая Nd ³⁺ Y ₂ O ₃ керамика из нанопорошков, спрессованных статическим давлением с ультразвуковым воздействием	123
3.9 Классификация эффектов УЗ-воздействия на компактируемые порошки	132
Заключение	137
Список литературы	139

Условные обозначения

УЗВ – ультразвуковое воздействие;
УЗО – ультразвуковая обработка;
КДО – кривая двойного отражения;
АПЭ – акустопластический эффект;
ОКР – область когерентного рассеяния;
РФЭС – рентгенофазовая электронная спектроскопия;
АСМ – атомно-силовая микроскопия;
УЗК – ультразвуковые колебания;
СЭМ – сканирующая электронная микроскопия;
ССМ – сканирующая силовая микроскопия;
РФА – рентгенофазовый анализ;
ВГД – высокого гидростатического давления;
НП – нанопорошок.

ВЕДЕНИЕ

В последние годы в мире резко возрос интерес к наноструктурным материалам, обладающим уникальными свойствами вследствие проявления фундаментальных размерных свойств вещества в промежуточном диапазоне между молекулами и твёрдым телом [1–5].

В настоящее время применяют следующую классификацию порошков [2]: грубодисперсные – (200–1000 мкм), среднедисперсные – (10–200 мкм), тонкодисперсные (0,1–10 мкм), нанокристаллические – (10–100 нм).

Развитию работ по наноматериалам способствовала концепция, разработанная Глейтером [6, 7]. Нанодисперсные керамические композиции обладают уникальными физическими, механическими и термодинамическими характеристиками, реализация которых позволяет создать новое поколение современных материалов. Подавляющее большинство наноматериалов по своей природе метастабильны из-за избыточной свободной энергии вследствие развитой поверхности раздела, поэтому наноструктуры отличаются высокой активностью, что может приводить к нежелательным химическим превращениям, агрегации частиц, возрастанию размеров элементов наноструктур и, как следствие, к потере их уникальных свойств [7].

Порошки нанометровых размеров выделяют в отдельный класс материалов в силу уникальности их строения и свойств и называют ультрадисперсными порошками (УДП) или нанопорошками (НП). Уникальность их строения (структуры) обусловлено тем, что при размере частиц менее 10 нм высокая доля атомов поверхности приводит к большому влиянию на структуру сил поверхностного натяжения (лапласовского давления). Поэтому их кристаллическая структура характеризуется несколько меньшими расстояниями, более высокой плотностью упаковки атомов и более высокой нестабильностью этой упаковки [8].

С уменьшением размера частиц от 30 нм до 10 нм наблюдаются особенно резкие изменения физических свойств: снижение температуры плавления, скорости звука, равновесной концентрации вакансий, увеличение теплоемкости, коэффициента термического расширения и диффузии. Такие частицы могут находиться в кристаллическом, квазикристаллическом или аморфном состоянии. По сути, они занимают промежуточное положение между кластерами и однородным материалом, обладают настолько большой величиной свободной энергии поверхности, что могут спекаться и возгораться при комнатной температуре [2]. Именно этим обуславливаются особенности их свойств. И фактически, все свойства – механические, электрические, магнитные, термические

оптические и химические – наноматериалов своеобразны, а иногда уникальны, что можно широко использовать для практического применения.

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

Для производства нанокерамики применяют нанопорошки соответствующих составов. Для получения изделий из нанопорошков требуется провести их компактирование. Наночастицы компактируют, чтобы получить объёмный наноструктурный материал. Основная цель этого этапа состоит в том, чтобы сохранить размер зерна в нано – диапазоне и получить качественное изделие с минимальными дефектами. При уплотнении наночастиц используются разнообразные методы и условия обработки. Наиболее освоены для этого технологии прессования в высоком вакууме, спекания под давлением, горячее изостатическое прессование и т.д. [2].

В последние годы идут разработки новых технологий компактирования нанопорошков. К их числу относятся различные импульсные методы, а также прессование с наложением ультразвука [2].

Однако при компактировании возникает много проблем. Одна из них состоит в том, чтобы обеспечить равномерное распределение плотности нанопорошка в компактах даже сложной формы, сохранить наноструктуру в прессовках для формирования наноразмерных зерен в процессе спекания, т.е. создать условия для подавления роста зерен и для спекания качественных нанокристаллических изделий с заданными функциональными свойствами. Важно также обеспечить химическую чистоту и требуемый фазовый состав [9].

При компактировании нанопорошков в конкретные детали (изделия) необходимо учитывать их специфические свойства: значительную удельную поверхность (m^2/g); нанопорошкам свойственно агломерирование и высокая сорбционная активность; межчастичное и пристенное трение при прессовании нанопорошков существенно выше, а насыпная плотность ниже, чем для обычных порошков. Поэтому традиционные методы прессования пылевидных порошков не обеспечивают равномерную плотность в объёме прессовок (особенно в случае сложной геометрии), приводят к локальным градиентам плотности в прессовках на-

но порошков, высоким внутренним напряжениям, большому упругому последствию, а в результате к растрескиванию или разрушению прессовок.

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

Внедрение в производство изделий из нанопорошков требует еще очень серьезных научных исследований, по-видимому, при создании каждого из таких изделий.

Одним из перспективных методов для производства конструкционной керамики является разработанный метод сухого (без применения загрязняющих пластификаторов и связок) одноосного прессования нанопорошков при одновременном воздействии мощных ультразвуковых колебаний [10–14].

Суть ультразвукового воздействия (УЗВ) заключается в том, что из-за периодического действия УЗ-колебаний с амплитудой, сопоставимой с размерами частиц или агломератов, в процессе прессования общее напряжение деформируемого порошкового материала равномерно перераспределяется и релаксирует в прессовке вследствие равномерного распределения частиц порошка. При прессовании под УЗ-воздействием распределение давления и плотности по объему прессовки становится более равномерным из-за снижения пристенного трения, а за счет снижения межчастичного трения достигается более плотная упаковка частиц порошка и, соответственно, более высокая плотность прессовки даже сложной геометрии.

Фазовый состав и структура скомпактированных таким способом изделий зависят от условий УЗ-прессования (давления – P , мощности – W , и длительности – τ). Установлено, что применение ультразвука при прессовании влияет на зернистость, фазовый состав спеченной керамики, в которой формируется более однородная структура с сохранением наноразмерных зерен и субзерен, и стабилизацию высокотемпературной фазы [15].

Кроме того, оптимальные режимы ультразвукового воздействия при прессовании существенно зависят от исходных порошков, определяемых способом их синтеза.

Цель предлагаемого учебного пособия – показать влияние мощного не кавитационного ультразвукового воздействия (УЗВ) на параметры структуры наночастиц полиморфных оксидов Zr и Al, на их физические

и реологические свойства, а также на структуру и механические свойства консолидированных наноструктурных материалов.

В первой главе рассмотрены результаты исследований по эффективности УЗ-воздействия на процессы, происходящие в различных реакционных системах при синтезе; проанализированы изменения первоначальной дислокационной структуры; рассмотрен механизм разрушения хрупких и пластичных материалов и особенности акустопластического эффекта, когда в кристаллической структуре возникают скачкообразные изменения напряжения при наложении знакопеременных деформаций в УЗ диапазоне частот. Рассмотрен метод кавитационного УЗВ при диспергировании порошковых материалов.

Во второй главе рассмотрено влияние предварительной обработки (кавитационное воздействие) на свойства порошков и изделий из них. Рассмотрены и описаны существующие методы получения нанопорошков. Исследованы эффекты УЗ-воздействия на керамические нанопорошки в свободном состоянии и в процессе их прессования. Экспериментально показано сосуществование в одной наночастице двух структурных фаз, имеющих протяженную границу. Исследовано влияние ультразвука на распределение элементов в наночастицах.

В третьей главе представлены модели разработанных и запатентованных пресс-форм для сухого прессования нанопорошков, обоснован квазирезонансный эффект, возникающий при совпадении размеров наночастиц или агломератов с их колебательным смещением под УЗ воздействием определенной интенсивности и показана возможность применения этого эффекта для оптимального уплотнения прессовок нанопорошков. Установлено, что сухое прессование под действием мощного УЗ способствует формированию наноструктуры при спекании и существенно влияет на свойства керамики. Методами просвечивающей, сканирующей и высокоразрешающей электронной микроскопии, атомной силовой микроскопии, рентгеноструктурного анализа систематизированы эффекты ультразвукового воздействия на различных этапах УЗ-компактирования по типу, характеру и результатам влияния на свойства прессовок и характеристики спечённой керамики

Глава 1. Особенности воздействия ультразвука на твердофазные системы

1.1 Влияние ультразвукового воздействия на твердофазный синтез

В твердофазных системах ультразвуковое воздействие (эффективное лишь при превышении некоторого порога мощности акустических колебаний) сопровождается большим увеличением (на один – два порядка) содержанием дислокаций и значений эффективных коэффициентов диффузии, образованием новых межфазных контактов [16]. Как следствие, при ультразвуковой обработке реакционных смесей возможно изменение механизма реакции, значительное уменьшение кажущейся энергии активации, понижение температуры интенсивного взаимодействия реагентов. Акустическая активация твердофазных процессов дает возможность осуществить синтез разнообразных оксидных материалов, получит активные формы предшественников, а в ряде случаев направленно изменять структурно-чувствительные свойства твердофазных продуктов [17–19]. Установлено, что концентрация дефектов структуры в веществе, обработанном ультразвуком, нелинейно зависит от мощности подводимых акустических колебаний, так и от температуры обработки [19]. При этом в определенном диапазоне температуры и мощности ультразвука наблюдается значительное (более чем на порядок) увеличение дефектности образцов, т.е. акустическое и термическое воздействия в данном случае носят ярко выраженный синергетический характер.

Так, при фиксированной температуре, значительный (в 2–3 раза), рост эффективных коэффициентов диффузии углерода в сталях происходит только в определенном интервале значений амплитуды подводимых акустических колебаний [20]. Аналогично при фиксированной мощности ультразвукового воздействия дефектность простых металлов аномально возрастает только в узком интервале температур [19]. Необходимо отметить, что температурный интервал, отвечающий наиболее интенсивной активации, определяется химической природой обрабатываемых оксидов. Например, установлено, что при высокотемпературной ультразвуковой обработке оксида железа (111) параллельно протекают конкурирующие процессы ультразвуковой генерации и аннигиляции дефектов, а также их термический отжиг [17]. Скорость протекания каждого из этих процессов различным образом зависит от температуры, и

поэтому дефектность и, связанная с ней реакционная способность α - Fe_2O_3 , изменяется нелинейно, достигая максимума при $\sim 800^\circ\text{C}$.

Различные аспекты использования ультразвука в химии и материаловедении широко освещены в многочисленных обзорах и монографиях [20–22].

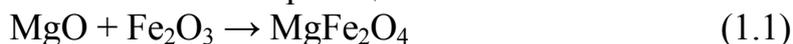
Наибольшее количество публикаций по данной тематике посвящено влиянию ультразвуковой обработки на протекание химических реакций в водных и неводных растворах. Особенности воздействия ультразвука на твердофазные системы наиболее полно изучены на примере металлических систем.

Так в работе [22] показано, что ультразвуковая обработка (УЗО) металлов приводит к изменению их первоначальной дислокационной структуры и, прежде всего, к увеличению плотности дислокаций (в среднем на 1–2 порядка). Аналогичные закономерности изменения дислокационной структуры под действием ультразвука наблюдаются и в ионных соединениях [23].

Ультразвуковое воздействие на твердое тело может приводить также и к инициированию ряда твердофазных превращений, в частности реакций металлотермии, а также ряда обменных реакций [24, 25], что объясняется заметным снижением диффузионных ограничений на протекание взаимодействия. Ультразвук инициирует химические процессы в твердой фазе только в том случае, когда амплитуда колебаний превышает некоторую пороговую величину, характерную для каждой конкретной системы. Кроме того, установлено, что плотность реакционной смеси должна быть близка к теоретической, поскольку в противном случае происходит рассеяние акустической мощности на границах раздела фаз и, как следствие, снижение эффективности процесса ультразвуковой активации.

В то же время влияние ультразвука на твердофазную реакцию, лимитирующей стадией которой является диффузия реагентов через слой продукта, непосредственно при высоких температурах может приводить к заметному увеличению скорости протекания превращения за счет генерации дефектов структуры *in situ*.

В работе [26] исследовалась кинетика реакции:



при одновременном воздействии высокой температуры и ультразвукового поля. Было установлено, что существует температурный интервал ($800 \pm 25^\circ\text{C}$), в котором ультразвуковая активация приводит к заметному (на 10–15%) увеличению скорости образования конечного продукта. При меньших температурах ($\sim 700^\circ\text{C}$) отмечается даже снижение скоро-

сти взаимодействия реагентов в ультразвуковом поле по сравнению с контрольными реакционными смесями. При больших температурах (900 °С) различия в скоростях протекания реакции в ультразвуковом поле и без него крайне незначительны.

В этой же работе [26] было показано, что скорость протекания реакции между оксидами железа (III) и магния во многом определяется дефектностью Fe_2O_3 , но при одновременном термическом и ультразвуковом воздействии протекают как минимум два конкурирующих процесса: отжиг дефектов, вызываемый увеличением их подвижности при термической обработке и УЗ-воздействии малой мощности, и генерация дефектов за счет воздействия знакопеременных деформаций при условии превышения амплитудой ультразвука порогового значения. При различных условиях проведения обработки (температура, амплитуда деформации, продолжительность) вклад каждого из процессов может существенно меняться, приводя тем самым к различному характеру изменения дефектности оксида железа (III) и, как следствие, к увеличению или уменьшению скорости взаимодействия реагентов.

В работе [27] было проведено изучение возможности инициирования фазовых переходов в однокомпонентных системах под влиянием УЗ-обработки на примере полиморфных превращений оксида свинца (II). Изучено влияние одновременной термической и ультразвуковой обработки на фазовый переход $\beta\text{-PbO} \rightarrow \alpha\text{-PbO}$ в интервале температур 90–500 °С. Показано, что ультразвуковая обработка $\beta\text{-PbO}$ приводит к образованию $\alpha\text{-PbO}$ даже в отсутствие дополнительной термической активации. При температурах 400–475 °С скорость фазового перехода $\beta\text{-PbO} \rightarrow \alpha\text{-PbO}$ существенно возрастает, при этом образующаяся фаза $\alpha\text{-PbO}$ частично окисляется до Pb_3O_4 . Высокотемпературную УЗ-обработку порошка $\beta\text{-PbO}$ проводили при температурах 400, 425, 450, 475 и 500 °С в течение 1-го и 2-х часов с использованием установки, подробно описанной в [17].

Дополнительно образец массива ($\beta\text{-PbO}$) подвергали УЗ-воздействию при температуре 425 °С в течение 4 ч. Скорость нагрева образцов до температур проведения ультразвуковой обработки составляла во всех случаях 20 град/мин. Резонансная частота волноводной системы 21,45 кГц. Амплитуда колебаний торца активного волновода поддерживалась равной $10,0 \pm 0,7$ мкм.

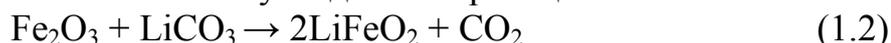
Исследование кинетики фазового перехода $\beta\text{-PbO} \rightarrow \alpha\text{-PbO}$ и окисления $\alpha\text{-PbO}$ до Pb_3O_4 при температуре 425 °С показало, что увеличение продолжительности УЗ-обработки $\beta\text{-PbO}$ приводит к увеличению суммарной степени превращения $\beta\text{-PbO} \rightarrow \alpha\text{-PbO} + \text{Pb}_3\text{O}_4$. В дальнейшем ско-

рость фазового перехода снижается. Максимальная степень превращения β -PbO при УЗ-обработке в данных условиях равна 0,85, что хорошо коррелирует с результатами, полученными при исследовании механохимической активации перехода β -PbO \rightarrow α -PbO [28].

Для увеличения предельно достижимого значения степени превращения необходимо увеличить мощность подводимых акустических колебаний и температуру обработки [27].

Таким образом, установлено, что ультразвуковая обработка PbO инициирует процесс фазового перехода β -PbO \rightarrow α -PbO даже в отсутствие дополнительной термической активации, при этом достигается степень превращения порядка 5%. Эффективность воздействия ультразвука на процесс фазового перехода значительно возрастает с увеличением температуры. При температурах 400–475 °С образующаяся под воздействием акустической активации фаза α -PbO частично окисляется до Pb₃O₄.

В работе [29] изучено воздействие ультразвука при различных температурах на механизм и кинетику модельной реакции:



Исследование механизма данной реакции в условиях акустической активации представляется достаточно важным для установления основных закономерностей влияния ультразвуковой обработки на протекание твердофазных взаимодействий различного типа в широком интервале температур.

Высокотемпературную ультразвуковую обработку таблетированных реакционных смесей проводили при температурах 350, 400, 450 и 500 °С в течение 0,5–4 часов на установке, подробно описанной в работе [30]. На рисунке 1.1 приведена зависимость степени превращения (α) от температуры для реакционных смесей, подвергшихся термической обработке как в ультразвуковом поле, так и без него в течение 2 ч.

Из рисунка 1.1 видно, что при низких температурах (450 °С и ниже) обычная термическая обработка реакционной смеси не приводит к образованию заметных количеств ортоферрита лития, в то время как в условиях одновременной ультразвуковой и термической обработки реакционных смесей при температурах 400 ° и 450 ° С достигается степень превращения α , равная 0,10 и 0,20 соответственно.

Скорость нагрева образцов до температур проведения ультразвуковой обработки во всех случаях поддерживали равной 20 град/мин. Резонансная частота волноводной системы и амплитуда колебаний торца активного волновода составляли 21,6 \pm 0,1 кГц и 10,0 \pm 0,7 мкм соответственно.

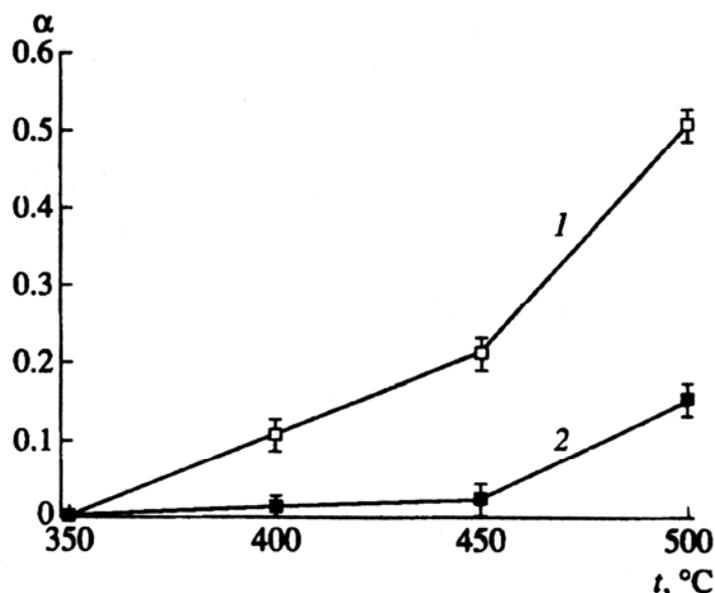


Рис. 1.1. Зависимость степени превращения α от температуры проведения эксперимента для реакционных смесей $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{LiCO}_3$ подвергшихся термической обработке в течение 2 ч: 1 – в УЗ-поле, 2 – без акустической активации

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что применение ультразвуковой обработки позволяет существенно ($\Delta \sim 100^\circ\text{C}$) снизить температурный порог начала реакции взаимодействия Fe_2O_3 с Li_2CO_3 и заметно увеличить скорость твердофазного взаимодействия.

Из данных экспериментов следует, что совместное действие разнородных факторов позволяет не только изменить кинетику, но и характер протекания твердофазных реакций и что во всем изученном температурном интервале скорость взаимодействия реагентов в ультразвуковом поле значительно превышает скорость реакции в контрольной серии экспериментов (без УЗ). Было установлено также, что лимитирующей стадией твердофазного взаимодействия в случае проведения реакции без ультразвуковой обработки реакционной смеси является образование и рост зародышей LiFeO_2 . А при проведении формально-кинетического анализа установлено, что ультразвуковая обработка реакционной смеси приводит к изменению механизма твердофазного взаимодействия: лимитирующей стадией реакции становится не диффузия, а химическое взаимодействие на границе раздела фаз, т.е. в определенном в диапазоне температур при наложении акустического поля происходит смена механизмов реакции. Изменение механизма реакции и интенсификация массопереноса, в свою очередь, приводят к заметному увеличению скорости взаимодействия и в данном случае температура, отвечающая наибо-

лее эффективно воздействию ультразвука, оказывается ниже температуры начала реакции в рассматриваемой системе в обычных условиях, т.е. применение ультразвуковой активации позволяет существенно снизить температуру синтеза.

Подобный эффект акустической активации связан с тем, что ультразвуковое воздействие значительно снижает диффузионные ограничения на протекание твердофазного взаимодействия [16]. На основании полученных значений кинетических параметров определены величины эффективных энергий активации твердофазного взаимодействия в ультразвуковом поле и без него, составившие 65 ± 5 и 120 ± 8 кДж/моль, соответственно.

Таким образом, ультразвуковая обработка реакционной смеси $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$ приводит к снижению температурного порога начала реакции на ~ 100 °С. При проведении реакции в условиях акустической активации содержание метастабильной фазы $\alpha\text{-LiFeO}_2$ заметно выше, чем в случае контрольной серии экспериментов.

Ультразвуковая обработка приводит к изменению лимитирующей стадии твердофазного взаимодействия в системе $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$: зародышеобразование – в контрольной серии экспериментов, химическое взаимодействие – в акустическом поле. Акустическая активация приводит к уменьшению эффективной энергии активации твердофазной реакции от 120 ± 8 кДж/моль (для контрольной серии) до 65 ± 5 кДж/моль (при ультразвуковой обработке).

В работе [31] исследовался механизм и кинетика твердофазных взаимодействий в ультразвуковом поле на примере более сложной реакции:



Из литературных данных известно, что скорость этой реакции в условиях термической обработки при температурах 600 °С $< t < 700$ °С в значительной степени лимитируется диффузией реагентов через слой формирующегося продукта [31]. Можно предположить, что ультразвуковое воздействие приведет к заметному изменению особенностей этого процесса, связанного с изменением характера диффузионного переноса. Необходимо заметить, что при традиционном методе синтеза LiFe_5O_8 , основанном на взаимодействии $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Li_2CO_3 , реакция протекает через промежуточную стадию образования ортоферрита лития (α - и γ -модификации) [31]. Напротив, реакцию (1.3), по-видимому, можно рассматривать как одностадийную, что позволяет однозначно интерпретировать данные кинетических экспериментов.

Высокотемпературную ультразвуковую обработку таблетированных

реакционных смесей, необходимых для проведения реакции (1.3), проводили при температурах 550–700 °С в течение 0,5–2 ч на установке, подробно описанной в [17]. На рисунке 1.2 представлена зависимость степени превращения в твердофазной реакции (1.3) от температуры изотермической выдержки для реакционных смесей, подвергшихся ультразвуковой обработке в течении 1 ч, а также контрольных образцов (реакционные смеси, не прошедшие ультразвуковую обработку)

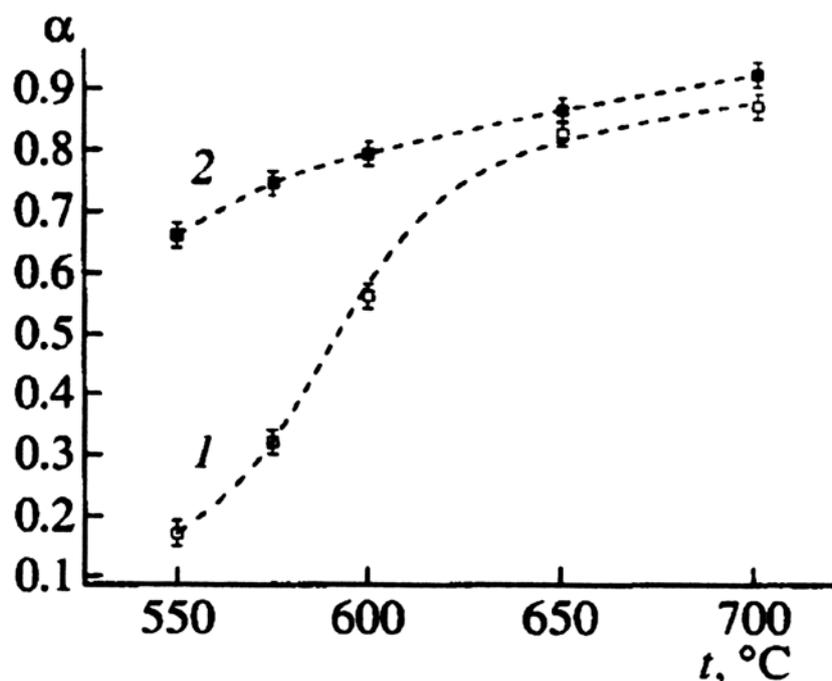


Рис. 1.2. Температурные зависимости степени превращения α в реакции (1.3) для образцов контрольной серии (1) и подвергшихся УЗ воздействию (2). Продолжительность термической обработки 1 час)

Видно, что использование ультразвукового воздействия приводит к заметному увеличению степени превращения в реакции (1.3) во всем исследуемом температурном интервале. Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что при температурах 550 и 575 °С ультразвуковое поле существенно влияет на скорость твердофазного взаимодействия в изучаемой реакционной смеси.

На рисунке 1.3 приведены зависимости степени превращения α в твердофазной реакции (1.3) от продолжительности термической обработки τ в условиях акустической активации (δ) и без нее (a). При сравнении a и δ (рис. 1.3) видно, что в условиях ультразвукового воздействия достаточно высоких значений степени превращения α удается достичь уже при относительно низких температурах и небольшом времени обработки. При последующем увеличении продолжительности отжига

степень превращения изменяется незначительно.

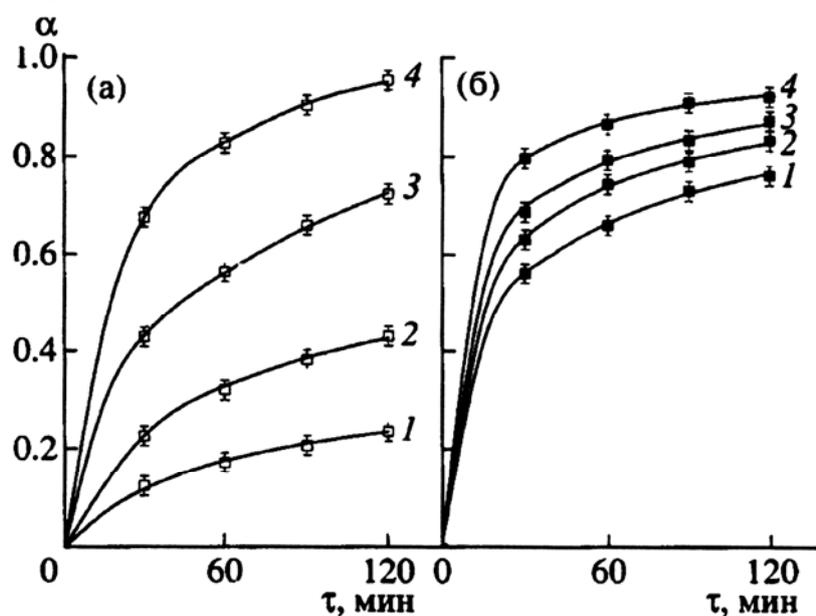


Рис.1.3 Кинетические кривые реакции (1.3) для образцов контрольной серии (а) и в условиях ультразвукового воздействия (б): 1 – 550 °С, 2 – 575 °С, 3 – 600 °С, 4 – 650 °С

Анализ полученных данных позволяет предположить, что значение эффективной энергии активации твердофазной реакции (1.3), проводимой в ультразвуковом поле в интервале температур 550–650 С, существенно ниже, чем в контрольной серии экспериментов (без УЗ).

Таким образом, проведенные исследования показывают, что температура начала реакции при ультразвуковом воздействии понижается на 50–200 °С, продолжительность синтеза однофазных ферритов уменьшается в 1,5–2 раза, изменение механизма процесса происходит за счет направленного формирования реакционной зоны в акустическом поле и характеризуется наличием ярко выраженной начальной стадии сонохимической реакции, обусловленной особым механизмом формирования межкристаллитных контактов в ультразвуковом поле.

Ультразвуковая обработка реакционных смесей приводит к увеличению скорости образования конечного продукта во всех исследуемых интервалах температур и значительному снижению эффективной энергии активации твердофазного взаимодействия.

1.2 Влияние ультразвукового воздействия на дислокационную структуру кристалла

Проведенные в работах [16, 32] численные расчеты показали, что при ультразвуковом облучении кристаллов около границ зерен и свободной поверхности возникают области вакансионного пересыщения, конденсация избыточных вакансий в которых приводит к образованию дислокационных призматических петель. Кроме образования призматических вакансионных петель при УЗО в образце возможно неконсервативное движение краевых дислокаций под действием осмотической силы. Как показано в работе [33], при УЗО происходит переползание краевых дислокаций из объема к поверхности кристалла, к границам зерен и к поверхности пучности образующейся в образце стоячей волны (воздействие на образец звуковых и ультразвуковых волн вызывает возникновение в нем стоячей волны). В результате около свободной поверхности, границ зерен и поверхности пучности стоячей волны происходит увеличение плотности дислокаций. В работе [32] рентгеновским методом двойного кристалл-спектрометра показано, что в монокристаллах алюминия, выращенных под влиянием ультразвукового облучения, наблюдается существенное увеличение разориентировок субзерен по сравнению с монокристаллами без воздействия УЗО. Анализируя результаты исследований и условия эксперимента, авторы [33] пришли к выводу, что наблюдаемый эффект возникает при действии ультразвука на уже закристилизовавшуюся фазу. В работе [32] тем же методом исследовалось влияние УЗО различной интенсивности на дислокационную структуру монокристаллов алюминия при различных температурах. Было обнаружено, что относительно низкие интенсивности УЗО вызывают увеличение полуширины кривых двойного отражения (КДО), что объяснено возрастанием плотности дислокаций в монокристаллах алюминия. С увеличением интенсивности УЗО на кривых появляются дополнительные, не разделяющиеся до фона, максимумы интенсивности дифрагированных рентгеновских лучей, что объясняется появлением слабо разориентированных фрагментов в объеме монокристалла, участвующего в дифракции рентгеновских лучей. Ультразвуковая обработка при повышенных температурах приводит к появлению на КДО отдельных пиков, разделяющихся до фона и отделяющихся друг от друга определенным угловым интервалом, что трактуется появлением значительно разориентированных фрагментов монокристалла. Подобные же результаты получены на монокристаллах меди [34, 35].

Эффекты размытия и появления многопиковости КДО ставят вопрос о выявлении и идентификации структурных элементов, вызывающих эти явления. Частично ответ на этот вопрос дается в работах [25, 36, 37]. В частности, методом травления было показано, что ультразвуковое воздействие при повышенных температурах приводит к формированию

новых дислокационных скопления в плоскости скольжения, параллельных направлению распространения ультразвуковых волн в монокристалле. Кроме того, авторы [25; 36] наблюдали расщепление под действием ультразвука старых (сформировавшихся при выращивании) субграниц.

В работе [36] исследовалось действие ультразвукового воздействия на дислокационную структуру монокристаллов алюминия при комнатной температуре, где метод ямок травления не эффективен вследствие того, что после УЗО при этой температуре дислокации слабо декорируются примесями. При этом на топограммах монокристаллов, облученных ультразвуком, был выявлен полосчатый контраст, обусловленный сформировавшимся при УЗО рядом широких дислокационных скоплений, параллельных направлению распространения ультразвука в кристалле.

В работах [25, 36] методом электронной микроскопии обнаружены дислокационные диполи и ячеистая дислокационная структура в поликристаллическом алюминии, облученном ультразвуком.

Там же показано, что при УЗО поликристаллического алюминия, кроме дислокационных скоплений и клубков, появляется большое количество призматических петель дислокаций, возникающих обычно при конденсации избыточных вакансий. Таким образом, в зависимости от исходного состояния материала и режима ультразвукового облучения (интенсивность, длительность, температура) в кристалле формируется дефектная структура, которая включает такие элементы, как ячеистая и клубковая дислокационные структуры, дислокационные диполи, расщепленные субграницы, ориентированные дислокационные скопления, призматические петли дислокаций. По-видимому, набор этих элементов в различных сочетаниях и пропорциях в материале и является причиной того многообразия КДО, которое встречается в эксперименте. Рентгеновские исследования реальных кристаллов опираются на хорошо развитые методы, позволяющие достаточно быстро получать сведения об особенностях распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей на дифракто- и рентгенограммах. Исследования распределения интенсивности уширенных брэгговских отражений рассеянных рентгеновских лучей, полученных от деформированных кристаллов, позволяют получить обширную информацию о статистических параметрах дислокационной и дисклинационной структуры.

В работе [38] проведено рентгенодифракционное исследование дислокационных структур, формирующихся в монокристаллах алюминия при ультразвуковом облучении в различных температурных режимах, путем компьютерного анализа азимутального распределения интенсивности рассеянных

рентгеновских лучей. Объектом исследования являлись монокристаллы алюминия чистотой 99,99%, выращенные методом Бриджмена. Рентгеновские исследования субструктуры монокристаллов алюминия проводились методом двойного кристалл-спектрометра в Си $K_{\alpha 1}$ -излучении. В качестве монохроматора использовался монокристалл германия. Источником ультразвуковых колебаний был магнитострикционный вибратор с собственной частотой 22 кГц. Возбуждение вибратора производилось ламповым генератором мощностью 2,5 кВт. Установлено, что сложность профилей однопиковых кривых двойного отражения монокристаллов алюминия в исходном состоянии (после выращивания) является следствием суперпозиции простых распределений (по Гауссу или Лоренцу) интенсивности рассеянных рентгеновских лучей несколькими независимо отражающими, слабо разориентированными кристаллическими блоками, содержащимися в дифрагирующем объеме металла.

Ультразвуковое облучение с амплитудой относительной деформации $\sim 5 \cdot 10^{-4}$ в исследованном температурном интервале 50–500 °С приводит к росту разориентации соседних блоков, проявляющемуся в увеличении интегральной ширины и появлении многопиковости кривых двойного отражения, что можно объяснить увеличением плотности дислокаций в границах блоков, где рассеяние акустической энергии происходит наиболее интенсивно.

Используя математическую процедуру обработки кривых двойного отражения предложенную в работе [39], можно определить количество блоков, участвующих в дифракции рентгеновских лучей, а также законы распределения разориентировок этих блоков (по Гауссу или Лоренцу).

1.3 Механизм разрушения хрупких и пластичных материалов при ультразвуковом воздействии

Экспериментальные данные свидетельствуют, что разрушение хрупких и пластичных материалов при ультразвуковом воздействии происходит по-разному. Основные отличия заключаются в количестве осколков, на которые разрушаются образцы, и во времени разрушения. Так в экспериментах [33, 40, 41] по ультразвуковому облучению хрупких материалов германия и кремния было установлено, что через ~ 30 с после начала облучения образцы «мгновенно» разрушаются на огромное количество мельчайших осколков (от 10 до 10^4 штук), что позволило охарактеризовать его как «взрывообразное разрушение». В то же время образцы из пластичных материалов (металлов) при таком же ультразвуковом воздействии обычно разрушаются на 3–6 частей за время порядка ~ 100 с, и их разрушение характеризуется развитием магистральной тре-

щины, как правило, по границам зерен [33, 42].

В работе [43] проведена оценка возникающих в образце внутренних напряжений и предложен диффузионно-дислокационный механизм разрушения хрупких и пластичных материалов при ультразвуковом воздействии.

1.3.1 Механизм хрупкого разрушения

При ультразвуковом облучении кристалла его поверхность и границы зерен подвергаются циклическим сжимающим-растягивающим нагрузкам. При этом на поверхности кристалла и на границах зерен одновременно с изменением возникающих напряжений меняется концентрация вакансий. Это изменение связано с циклическим изменением равновесной концентрации вакансий на свободной поверхности и на границах зерен.

В результате циклического изменения концентрации вакансий на поверхности и границах зерен количество вакансий, поглощаемых поверхностью и границами зерен, меньше, чем количество возникающих вакансий, диффундирующих вглубь кристалла. Таким образом, со свободной поверхности и границ зерен происходит «накачка» вакансий в кристалл.

Испускаемые поверхностью и границами зерен вакансии диффундируют от поверхности и границ зерен вглубь кристалла и зерна, что приводит к увеличению концентрации вакансий и возникновению в приповерхностном слое и около границ зерен области вакансионного пересыщения толщиной порядка $200 (D/\nu)^{1/2}$, где D – коэффициент диффузии вакансий, ν – частота ультразвуковой волны. Избыточные вакансии в этой области группируются в дискообразные скопления, параллельные плоскости плотнейшей упаковки кристаллической решетки, около имеющихся в кристалле примесных атомов и выделений с последующим захлопыванием вакансионных скоплений и образованием дислокационных петель. Избыточные вакансии также отжигаются на уже имеющихся в кристалле дислокациях и дислокационных петлях, на свободной поверхности кристалла и на границах зерен. Взамен исчезнувших избыточных вакансий в эту область поступают новые вакансии, что приводит к сохранению вакансионного пересыщения и, как следствие, – к образованию новых дислокационных петель и росту уже имеющихся. Таким образом, в этой области работает «вакансионный насос» [44, 45], который постоянно «засасывает» вакансии со свободной поверхности и границ зерен и «сбрасывает» их на существующие в кристалле объемные стоки (вакансионные петли), которые при этом быстро растут.

Образующиеся дислокационные петли создают в кристалле дополнительные напряжения. С увеличением размера петель и их плотности увеличивается и величина внутренних напряжений. Зарождение и развитие гриффитсовых микротрещин не будет происходить до тех пор, пока величина локальных напряжений в материале не превысит необходимой для этого предельной величины.

При достижении определенной критической плотности петель и их размера, взаимодействие локальных полей напряжений от статически распределенных по объему кристалла ансамблей петель и кластеров приводит к возникновению локальных напряжений, превосходящих критическое значение, и последующему разрушению материала. Для хрупких образцов (Si, Ge) критическая плотность петель, приводящая к разрушению кристалла, составляет $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$. Появление локальных областей, в которых внутренние напряжения превосходят критическое значение, может произойти одновременно сразу в нескольких местах кристалла. Вокруг возникающего первичного очага хрупкого разрушения (первичной микротрещины, возникшей за счет появления внутренних напряжений, превышающих критическое значение) находится множество локальных областей, в которых внутренние напряжения немного меньше критического.

Рост первичной магистральной трещины сопровождается возникновением в дугообразной области, перед растущей трещиной, растягивающих напряжений. При прохождении трещины вблизи локальных напряженных областей суммарное напряжение в них может превысить критическое значение за счет вклада от поля напряжений перед трещиной, что приведет к возникновению нового очага разрушения и магистральной трещины.

Новая магистральная трещина при своем распространении также стимулирует появление других очагов разрушения и магистральных трещин. Кроме того, рост магистральной трещины приводит к развитию расположенных на ее пути ранее возникших гриффитсовых микротрещин, в результате чего происходит ветвление трещин.

Из-за высокой плотности локальных областей, напряжения в которых близки к критическому, (то есть областей с плотностью дислокационных петель $\sim 3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$), а также из-за возникновения в этих областях большого числа зародышей микротрещин Гриффитса вследствие образования вакансионных кластеров, микропор и коагуляции дислокационных петель, в кристалле образуется большое количество вторичных магистральных трещин и его разрушение происходит с образованием множества мелких осколков.

1.3.2 Механизм хрупко-пластичного разрушения

При ультразвуковом воздействии на пластичные образцы механизм их разрушения существенно отличается от механизма разрушения хрупких материалов. Это, в первую очередь, связано со значительно более высокой (на два порядка), величиной критического разрушающего напряжения. Формируемая в приповерхностном слое и около границ зерен плотность призматических дислокационных петель недостаточна для возникновения в этих образцах критического напряжения, как в хрупких кристаллических образцах. С другой стороны, в отличие от хрупких материалов, дислокационная структура пластичных образцов характеризуется высокой плотностью дислокационных сеток.

При ультразвуковом воздействии на образец происходит неконсервативное движение краевых дислокаций под действием осмотических сил и перераспределение дислокаций в объеме. Краевые дислокации перемещаются из объема к свободной поверхности образца, границам зерен и поверхности пучности ультразвуковой стоячей волны. В результате вблизи свободной поверхности, границ зерен и поверхности пучности ультразвуковой стоячей волны накапливаются краевые дислокации одного знака и образуются полосы скольжения. Следует отметить, что около поверхности пучности ультразвуковой стоячей волны и границ зерен с одной стороны от них формируется скопление только «положительных» краевых дислокаций, а с другой – только «отрицательных». При этом в полосах скольжения и, особенно, в области между скоплениями «положительных» и «отрицательных» краевых дислокаций возникают дополнительные растягивающие напряжения. Величина этих напряжений пропорциональна плотности краевых дислокаций в сформированных скоплениях. Со временем плотность дислокаций в скоплениях монотонно растет за счет переползания дислокаций из объема и, соответственно, увеличивается величина внутренних растягивающих напряжений. При достижении в каком-нибудь скоплении некоторой критической плотности дислокаций происходит зарождение микротрещины, а при дальнейшем увеличении плотности – ее рост. Рост микротрещин происходит вдоль плоскости полос скольжения, так как именно в данном направлении действуют максимальные растягивающие напряжения, и, кроме того, полосы скольжения являются препятствием на пути трещин. Возникновение и рост микротрещин вдоль границ зерен и поверхности пучности ультразвуковой волны приводит к образованию магистральной трещины и разрушению образца, механизм которого описывается известными дислокационными моделями.

Роль дислокационных петель при разрушении пластичных материалов заключается в облегчении создания полос скольжения.

Таким образом, показано, что разрушение пластичных материалов при ультразвуковом воздействии не может быть связано с образованием в них скоплений дислокационных петель, а вызывается формированием скоплений краевых дислокаций одного знака с высокой плотностью. Разрушение хрупких материалов связано с формированием скоплений призматических дислокационных петель с локальной плотностью $\sim 3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$.

Механизм разрушения хрупких материалов при ультразвуковом воздействии связан с «накачкой» вакансий со свободной поверхности и границ зерен в локальные области кристалла, образованием вакансионных скоплений и их схлопыванием в призматические дислокационные петли. При увеличении плотности петель до критического значения происходит разрушение образца.

Механизм разрушения пластичных образцов при ультразвуковом воздействии связан с образованием вблизи свободной поверхности, границ зерен и поверхности пучности стоячей ультразвуковой волны скоплений краевых дислокаций одного знака за счет переползания дислокаций из объема. Разрушение происходит при превышении плотности дислокаций в скоплении критического значения.

1.4 Акустопластический эффект при пластической деформации с наложением ультразвука

Исследование взаимодействия структурных дефектов под влиянием внешних полей различной природы относится к актуальным вопросам физики твердого тела. Как известно, воздействие знакопеременных сил приводит к изменению важнейших физических свойств материалов. Например, в результате ультразвуковой обработки можно добиться снижения предела текучести металла, что позволяет путем вытяжки получить проволоку из хрупких металлов [46].

Акустопластический эффект (АПЭ) – (пластификация материалов под действием ультразвука), был экспериментально обнаружен на ультразвуковых частотах Блаха и Ланженекером [47] и представляет собой скачкообразное снижение напряжения однонаправленной деформации кристалла при наложении на него знакопеременных деформаций. Феноменологический подход для описания процесса пластической деформации кристаллов при АПЭ отражен в работах [48, 49].

Акустопластический эффект наблюдается в принципе в широком диапазоне частот от единиц герц до мегагерц, но наиболее широкое

применение он нашел в диапазоне 15–40 кГц.

Уравнение, описывающее изменение во времени напряжение в образце $\sigma(t)$ и среднего за период напряжения $\sigma_T(t)$ в образце при АПЭ, предложено в работе [48]:

$$\varepsilon + \varepsilon_0 \omega \cos(\omega t) = (1/E) (d\sigma/d\sigma_0 \exp\{-U - V[\sigma(t) - \sigma(\rho)]/(kT)\}) \quad (1.4)$$

$$\sigma_T(t) = \int_t^{t+2\pi} \sigma(u) du \quad (1.5)$$

где t – время, ε_0 и ω – соответственно амплитуда и частота знакопеременных деформаций, ε – скорость однонаправленной деформации, E – модуль Юнга, $\varepsilon_0 = \text{const}$, U – энергия активации движения дислокаций, V – активационный объем, $\sigma(t)$ – напряжение на образце, $\sigma(\rho)$ – внутренние напряжения в образце, k – постоянная Больцмана, T – температура, σ_T – среднее за период напряжение деформации на образце.

Решение (1.4) для напряжения на образце при АПЭ можно представить в виде:

$$\sigma(\varphi) = kT/V \left\{ \delta \sin(\varphi) + \beta \varphi - \ln \left[\beta \int_0^\varphi \exp[\sin(u) + \beta(u)] du + 1 \right] \right\}, \quad (1.6)$$

где введены следующие обозначения:

$$\varphi = \omega t,$$

$$\beta = \varepsilon EV / (\omega kT),$$

$$\delta = \varepsilon EV / (kT).$$

Собственно время t или φ при постоянной скорости однонаправленной деформации ε пропорционально степени однонаправленной деформации ε_1 и $\varphi = \varepsilon \omega / \varepsilon$.

Поскольку датчик усилия деформации при измерении акустопластического эффекта регистрирует среднее во времени напряжение деформации, то скачок напряжения при АПЭ определяется выражением:

$$\Delta \sigma = \sigma_0 - \sigma_T, \quad (1.7)$$

где σ_0 – напряжение на образце в момент включения колебаний.

Для вычисления этого скачка следует вычислить σ_T , т.е. усреднить в соответствии с (1.5) выражение (1.6). Используя уравнения (1.5–1.7), можно описать зависимость акустопластического эффекта, т.е. снижение напряжения деформации при наложении колебаний на деформируемый металл от скорости деформации, амплитуды колебаний, времени регистрации колебаний на деформируемый металл от скорости деформации, амплитуды и частоты колебаний, времени регистрации.

Так, для больших амплитуд знакопеременных деформаций на основании уравнений (1.5–1.7) можно получить выражение для $\Delta \sigma$.

$$\Delta\sigma = \frac{\delta^2}{4\beta^2} - \text{Ln}\left\{\frac{[2\pi\beta\exp(\pi\beta)]}{[\exp((-2\pi\beta) - 1)]}\right\} - \text{Ln}\left[\frac{\exp(\delta)}{\sqrt{\pi\delta}}\right] - \text{Ln}[1 - \exp(-\beta\varphi)], \quad (1.8)$$

$\varphi \gg 1, \delta \gg 1, \delta \gg \beta$

Из (1.8) видно, что скачок напряжения при АПЭ зависит от времени регистрации φ и асимптотически выходит на некое значение $\Delta\sigma$, которое зависит от амплитуды знакопеременных деформаций и скорости однонаправленной деформации, причем акустопластический эффект тем быстрее выходит на асимптотику, чем больше скорость однонаправленной деформации, активационный объем и чем меньше температура деформации (рис. 1.4). Если не учитывать временную зависимость акустопластического эффекта, то можно получить противоречивые данные при экспериментальных исследованиях изменения прочностных характеристик акустопластического эффекта. Так, например, если измерять зависимость акустопластического эффекта от скорости деформации до выхода на асимптотику, то получим увеличение, а если после выхода на асимптотику, то уменьшение акустопластического эффекта с ростом скорости однонаправленной деформации. Подобным образом можно измерить и температурную зависимость. Если измерять ее до выхода на асимптотику, то в определенном интервале параметров (большие амплитуды знакопеременных деформаций и температуры ниже $0,5 T_{пл}$) получим увеличение АПЭ с ростом температуры, а если после выхода на асимптотику, то при тех же параметрах получим уменьшение АПЭ с ростом температуры.

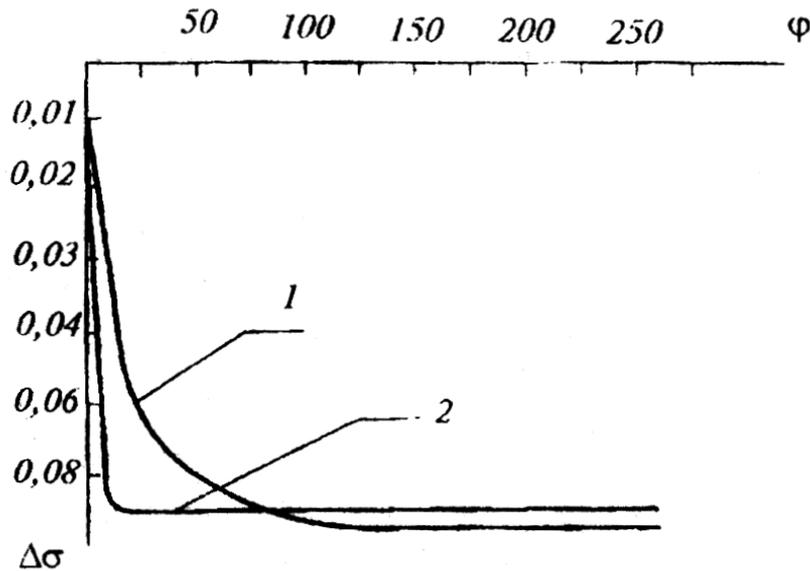


Рис. 1.4 Зависимость $\Delta\sigma$ от времени для различных скоростей деформации: 1) $\beta=1,3 \cdot 10^{-3}$; 2) $\beta=1,7 \cdot 10^{-2}$ (алюминий, $\beta=0,4$)

Зависимость акустопластического эффекта от температуры необходимо учитывать при практическом применении эффекта снижения напряжения деформации при наложении знакопеременных, например ультразвуковых колебаний на деформируемый кристалл. Так, известно, что при больших скоростях деформации (например, волочением с наложением ультразвука) акустопластический эффект пропадает, но, повышая температуру, можно опять получить акустопластический эффект (рис. 1.5).

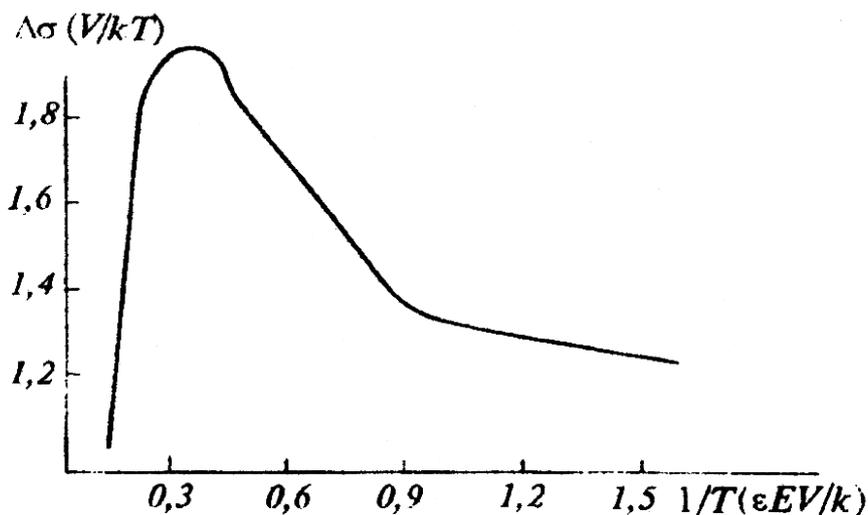


Рис. 1.5 Зависимость АПЭ от $1/T$ для $\delta=0,1$ (алюминий)

Акустопластический эффект используется, в основном, как метод воздействия на структуру и свойства металлов и сплавов [50, 51].

Как метод контроля структурных изменений в деформированном кристалле акустопластический эффект использовался в [52].

Вместе с тем, естественно представляет интерес использовать акустопластический эффект для контроля эволюции структурных параметров материала в процессе пластической деформации. К таким параметрам относятся, прежде всего, упругие модули и активационный объем, который, собственно, определяется механизмом преодоления дислокациями потенциальных барьеров при пластической деформации. Обычно упругие модули металлов и сплавов измеряются с помощью методов внутреннего трения [52]. Однако, такие методы измерения методически весьма затруднительно производить в процессе пластической деформации. Поэтому естественно было бы проанализировать возможность использования акустопластического эффекта для контроля упругих модулей в процессе деформации, где методические трудности не столь велики. В работе [48] предложена методика измерения активационного объема и модуля Юнга с помощью акустопластического эффекта. Обычно

для измерения активационного объема движения дислокаций в процессе пластической деформации используют метод, основанный на измерении скачка напряжения при резком изменении скорости формации [53].

Среди практических применений акустопластического эффекта следует, прежде всего, отметить такие, как волочение, плющение и прессование с наложением ультразвука. При волочении наложение ультразвука кроме снижения напряжения деформации приводит к улучшению качества поверхности, уменьшению упругого последействия и расслоения материала. Проволока, протянутая с ультразвуком, имеет большую пластичность, чем проволока, протянутая с той же степенью деформации, но без ультразвука.

Плющение с ультразвуком позволяет получить металлическую ленту с хорошей поверхностью, причем за счет ультразвука можно получать большие степени деформации ленты за один проход. Наложение ультразвука при плющении позволяет также снизить усилие прессования и получить более однородную деформацию по объему образца.

1.5 Влияние кавитационного ультразвукового воздействия на диспергирование порошковых материалов

Многие отрасли промышленности (порошковая металлургия, керамика, абразивное производство) нуждаются в тонких порошках с малым содержанием примесей. Влияние ультразвука на вещество и диспергирование твердых тел в некоторых жидкостях подробно изучено в ряде монографий [54, 55].

Технологии получения нанопорошков должны позволять синтезировать высококачественные порошки с требуемой морфологией и размерной однородностью при сохранении чистоты и гомогенности состава [56]. Перечисленные характеристики в значительной степени определяют последующие стадии технологического процесса, и в конечном итоге – микроструктуру керамики.

Однородная форма частиц и узкое распределение их по размерам позволяет кардинально уменьшить дефектность микроструктуры керамики благодаря улучшению текучести нанопорошка, и как результат – улучшить качество упаковки частиц в процессе прессования [57].

Агломерирование порошка – естественный результат доминирующего влияния межчастичных сил при среднем размере частиц менее 1 мкм. Агломерирование объясняется адгезией частиц под действием сил Ван дер Ваальса, которые увеличиваются в случае наночастиц [56, 57]. Агломераты считаются мягкими, если частицы объединяются (связываются) лишь слабыми силами притяжения. Такие агломераты можно легко

диспергировать в соответствующей жидкой среде или же разрушать в твердом состоянии. В межчастичных контактных зонах при повторном растворении – осаждении в процессе синтеза, последующей обработки и во время высокотемпературной кальцинации образуются шейки, в результате которых образуются жесткие агломераты. Как только нанопорошок агломерировался, прочные агломераты с размерами от сотен нанометров до десятков микрометров не позволяют использовать основное преимущество наноразмерных первичных кристаллитов – хорошую формуемость и низкотемпературную спекаемость. Такие порошки по удельной поверхности можно отнести к нанопорошкам, однако их наноструктурность можно использовать лишь в катализе, поскольку реальные размеры этих агломератов значительно превышают средний размер нанокристаллитов [56, 57].

Поэтому большой интерес представляет исследование диспергирования порошков с помощью ультразвука в кавитирующей среде [58]. Поскольку в этом случае по сравнению с другими видами размолла (в шаровой, планетарной, вибрационной и других мельницах) исключается засорение порошков примесями из-за отсутствия мелющих тел. Ультразвуковое диспергирование основано на явлении акустической кавитации – образование и захлопывание полостей в жидкости под действием звука. Частицы при этом разрушаются в результате многократного воздействия на их поверхность импульсных нагрузок, сопровождающих замыкание кавитационных пузырьков. Кроме того, возможно также измельчение за счет соударения частиц порошка, возникающего при их беспорядочном движении под действием ультразвука. Так, в работе [59] исследовалось влияние процессов диспергирования порошков различных материалов с применением ультразвука. Был исследован процесс измельчения порошков TiC, ZrC, SiC, TiB₂, ZrB₂ в ультразвуковой ванне УЗВ-4Д с применением магнитострикционного преобразователя типа ПМС-15А как источника ультразвуковых колебаний. Ультразвуковые колебания возбуждались с помощью ультразвукового генератора УЗГ-10У с излучающей мощностью 8–9 кВт. Объектом размолла служили порошки с размером частиц менее 40 мкм; пробы весом 150–200 г измельчали в среде спирта. Время измельчения для всех материалов составляло 2, 5, 10, 15 и 20 минут.

В результате экспериментальных исследований, проведенных в работе [59] установлена возможность ультразвукового измельчения порошков тугоплавких соединений, а также исследована кинетика диспергирования порошков TiC, ZrC, SiC, TiB₂, ZrB₂.

По результатам анализа гранулометрического состава, измельчавшихся в ультразвуковой ванне, установлено, что наиболее интенсивно

диспергирование происходит в течение первых 5 минут. При дальнейшем увеличении времени размолла повышение дисперсности было незначительным. Проведенный гранулометрический анализ позволяет предположить существование преимущественного измельчения определенной фракции порошков. Поэтому для повышения эффективности процесса целесообразно использовать фракции, наиболее склонные к диспергированию (в данных исследованиях – фракции < 14 мкм). Было установлено, что при ультразвуковом диспергировании как пластичных, так и хрупких материалов, намола примесей (например, железа) из стенок ванны практически нет. Это играет большую роль при размоле чистых материалов, где посторонние примеси недопустимы.

Первые сведения о диспергирующем действии ультразвука содержатся в работах [60, 61]. При диспергировании в воде галлия, водной эмульсии ртути, серы, олова, а также при обработке карбидов магния и бария было установлено, что изменение числа частиц и степени их дисперсности зависит от мощности ультразвука и длительности его воздействия [61].

В более поздних работах показано, что эффективность ультразвукового воздействия резко увеличивается с повышением статистического давления и при одновременном возрастании амплитуды звукового давления [62, 63].

Так, в работе [64] для получения однородной по размерам частиц смеси была проведена ультразвуковая обработка порошка карбида вольфрама и кобальта, исходный размер частиц 0,5–6 мкм. Обработка выполнялась в открытой емкости с помощью генератора УЗГ-2,5А при частоте 18,5 кГц на установке УЗВД-6, питающейся от генератора УЗГ-10М с обратной акустической связью, обеспечивающей постоянство амплитуды колебаний, под давлением 3,9 атм. (на частоте 19,5 кГц при температуре рабочей жидкости +48 °С). В качестве рабочей жидкости были опробованы: керосин, дистиллированная вода, этиловый спирт. Амплитуда ультразвуковых колебаний в процессе экспериментов изменялась от 5 до 25 мкм. Рассматривая результаты диспергирования порошка в керосине, дистиллированной воде и этиловом спирте, было сделано заключение, что количественные различия в интенсивности измельчения незначительны. Причем жидкость, применяемая для диспергирования, должна отвечать ряду требований: обладать высокими кавитационными свойствами для обеспечения максимальной производительности диспергирования, легко отделяться от твердого остатка по окончании обработки и сохранять чистоту обрабатываемого материала. Наиболее полно всем этим требованиям отвечает этиловый спирт. В проведенных экспериментах минимальная интенсивность измельчения

частиц имела место в конце ультразвуковой обработки, продолжительность которой составляла 60 минут. К этому времени 96 % всех измеренных частиц имели максимальный размер менее 2 мкм. Для достижения такого же результата методом мокрого помола в шаровых мельницах потребовалось бы около 100 часов. По данным результатам можно сделать следующие выводы:

1. Диспергирование порошка карбида вольфрама и кобальта в ультразвуковом поле обеспечивает получение однородной по размерам частиц смеси, высокое качество смешивания ее компонентов и представляет наиболее производительный способ получения тонких порошков.

2. Соотношение жидкой и твердой фаз суспензии определяется конкретными условиями ультразвуковой обработки. Для диспергирования в герметичной емкости под давлением рекомендуется принимать его равным 1:1, использовать в качестве кавитационной среды этилового спирта, обладающего высокими кавитационными свойствами и не оказывающего вредного воздействия на обрабатываемый порошок.

3. Наиболее интенсивное измельчение порошка происходит в начальный период ультразвуковой обработки.

4. Производительность ультразвуковой обработки возрастает с увеличением амплитуды колебаний торца концентратора и зависит от глубины его погружения в озвучиваемую среду.

5. Для получения однородной по размерам частиц смеси время ультразвуковой обработки порошка с исходными размерами от 0,5 до 6 мкм можно принимать равным 60 минут. Для получения частиц меньших размеров время обработки следует увеличить [64].

Эффективно использование ультразвуковых волн и при диспергировании суспензий субмикронных оксида алюминия, титаната бария и диоксида циркония, используемых в шликерном литье. В жидкости ультразвуковые волны генерируют кавитационные пузырьки. Размер этих пузырьков возрастает, и при повышении давления они взрываются с высвобождением большого количества энергии [65]. Так в работе [65], используя оптимальные параметры синтеза керамического порошка, можно получить неагломерированный стабилизированный иттрием порошок диоксида циркония (3Y-TZP) с первичными кристаллитами, упакованными в наноразмерные вторичные агрегаты. Показано, что степень агрегированности (агломерированности) нанопорошка можно варьировать в процессе синтеза, последующей обработки и контролируемой кальцинации. Установлено, что ультразвуковая обработка достаточно эффективна для деагломерации порошка и минимизации размеров агрегатов после синтеза и кальцинации. После каждого цикла промывки порошок редиспергировали в воде или этаноле, используя ульт-

развуковой горн (USP-600). Ультразвуковое диспергирование применяли для разрыва цепей агломератов порошка в суспензии. Ультразвуковой диспергатор состоял из генератора (20 кГц) и зонда с титановым наконечником. Зонд погружали на 30–50 мм в суспензию. Диапазон ультразвуковой обработки (время 30–800 с, частота 20 кГц, мощность 160 Вт) использовали для детерминирования влияния ультразвука на эволюцию морфологии и размерности агрегатов (агломератов) нанопорошков. Эффективность метода определяли по средним размерам агрегатов и агломератов. Зависимость среднего размера наноагрегатов от времени ультразвукового диспергирования приведена на рисунке 1.6.

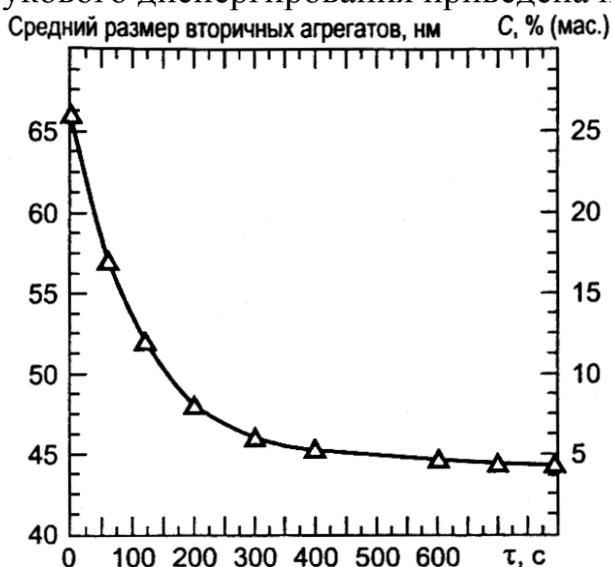


Рис. 1.6. Зависимость среднего размера наноагрегатов и содержания агломератов от времени ультразвуковой обработки кальцинованных порошков диоксида циркония.

Порошок диспергировали в этаноле. Средний размер частиц агрегатов без ультразвуковой обработки был около 65 нм. Размер агрегатов уменьшился после ультразвуковой обработки до 300 с. После 300 с ультразвукового диспергирования средний размер вторичных частиц (агрегатов кристаллитов) стал около 45 нм и в процессе последующей обработки остался постоянным. Только около 5% (масс) агломератов размером 150–200 нм было зафиксировано после 300 с диспергирования. Соотношение агрегатов и агломератов (в процентах по массе): 75:25 до ультразвукового диспергирования, 95:5 после 300 с диспергирования (рис. 1.6). Разработанная методика [65], позволяет избежать агломерирования керамических порошков и получить порошки, состоящие (по необходимости) из плотных или пористых наноагрегатов с очень однородной морфологией и узким распределением по размерам.

Глава 2. Эффекты активации наноструктурных порошков мощным ультразвуковым воздействием

2.1 Влияние предварительной ультразвуковой обработки на технологические свойства порошков

Необходимым условием создания высокопрочной оксидной керамики конструкционного и инструментального назначения, получаемой путем формования и последующего спекания, является возможность формирования высокодисперсной структуры спеченного материала. Это условие может быть реализовано путем использования в качестве исходного материала наноструктурных порошков.

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 2.1 [66, 67].

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 2.1

Методы получения нанопорошков [68]

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 ₂ O ₃ , Y ₂ O ₃ , ZrO ₂ , SiC
	В реакционном газе	TiN, AlN, ZrN, NbN, ZrO ₂ , Al ₂ O ₃ , TiO ₂
Высокоэнергетическое разрушение	Измельчение	Fe–Cr, Be, Al ₂ O ₃ , TiC, Si ₃ N ₄ , NiAl, AlN
	Детонационная обработка	BN, SiC, TiC, Fe, алмаз
	Электрический взрыв	Al, Cd, Al ₂ O ₃ , TiO ₂
Химические методы		
Синтез	Плазмохимический	TiC, TiN, Ti(C,N), VN, AlN, SiC, Si ₃ N ₄ , BN, W, ZrO ₂
	Лазерный	Si ₃ N ₄ , SiC, Si ₃ N ₄ –SiC
	Термический	Fe, Cu, Ni, Mo, W, BN, TiC, WC–Co
	Самораспространяющийся высокотемпературный	SiC, MoSi ₂ , AlN, TaC,
	Механохимический	TiC, TiN, NiAl, TiB ₂ , Fe–Cu, W–Cu
	Электрохимический	WC, CeO ₂ , ZrO ₂ , WB ₄
	Растворный	Mo ₂ C, BN, TiB ₂ , SiC
Криохимический	Ag, Pb, Mg, Cd	
Термическое разложение	Конденсированные прекурсоры	Fe, Ni, Co, SiC, Si ₃ N ₄ , BN, AlN, ZrO ₂ , NbN
	Газообразные прекурсоры	TiB ₂ , ZrB ₂ , 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 [69]. 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 восстановители – как правило, водород, оксид углерода или твердые восстановители.

Нанопорошки Fe, W, Ni, Co, Cu и ряда других металлов получают

восстановлением их оксидов водородом. В качестве твердых восстановителей используют углерод, металлы или гидриды металлов.

Таким способом получают нанопорошки металлов: Mo, Cr, Pt, Ni и другие. Как правило, размер частиц находится в пределах 10–30 нм. Более сильными восстановителями являются гидриды металлов – 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-твердое тело или пар-твердое 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/мм²). 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 (TiO₂, Al₂O₃, ZrO₂) 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 истирающими материалами, 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 объединений частиц. Такие объединения называют агрегатами и агломератами. 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 ком тактировании. 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 [70].

Метастабильность структуры наночастиц, связанная с особенностями их поверхностных состояний, структурно-фазовой неоднородностью обуславливает их повышенную физико-химическую активность. В реальных физических условиях такие метастабильные состояния быстро релаксируют, например, путем коагуляции и агломерации наночастиц, адсорбции окружающих газов. Поэтому для реализации физико-химической активности наночастиц при консолидации наноструктурного материала (спекание с контролируемым ингибированием роста зерна и при контролируемых фазовых превращениях) необходимо релаксировать поверхностные состояния наночастиц.

Получаемые нанопорошки имеют низкие технологические характеристики: малую насыпную плотность, очень низкую текучесть, плохую уплотняемость и формуемость [71]. Причина – высокая удельная поверхность, которая означает существенно большее количество межчастичных контактов, чем в обычных порошках. Поэтому в нанопорошках присутствует высокое межчастичное трение и это существенно усложняет процесс формования (дозировку, заполнение пресс-формы порошком, получение качественной прессовки), практически исключает возможность автоматизации производства. В ряде случаев характеристики получаемых порошков можно направленно изменять путем применения дополнительных воздействий, таких, например, как микроволновый нагрев, ультразвуковая обработка нанопорошков [72].

Характерной особенностью керамики из чистых оксидов является протекание процесса в твердой фазе. Данное обстоятельство обуславливает необходимость использования в технологическом процессе высо-

кодисперсных порошков. Однако высокодисперсные порошки из чистых оксидов трудно прессуются и абсолютно не технологичны. Кроме того, при использовании таких порошков приходится считаться с большими усадками при обжиге, и, следовательно, деформацией изделий [73].

С учетом современных тенденций развития процессов переработки структурированных масс, достигнуть улучшения качества изделия и повышения производительности технологического процесса при получении высокотеплопроводных керамических изделий можно за счет использования физико-энергетических методов воздействия на дисперсные системы.

Распространенным методом активации является мощное кавитационное акустическое воздействие. При прохождении акустических колебаний через жидкость возникает локальное увеличение температуры до 5000 К и давления до 100 МПа, возникновение интенсивных микропотоков жидкости и мощных локальных ударных волн, обеспечивающих интенсификацию массопереноса [72], что приводит к существенному изменению параметров обрабатываемой среды.

Так, в работе [74] исследовано влияние условий предварительной обработки (ультразвуковой и термической), на процессы консолидации и свойства оксидных керамик. Были исследованы нанопорошки из оксида алюминия различной дисперсности (20–250 нм), полученные разными методами (импульсный нагрев алюминиевой проволоки и последующим горением капель металла в атмосфере азота с кислородом, плазмохимическим синтезом, а также экспериментальные образцы, полученные из указанных порошков) таблице 2.2.

Эксперименты по предварительной ультразвуковой обработке проводились в ванне УЗУ-0,25 (мощность – 250 Вт, частота – 44 кГц, амплитуда колебаний – 10 мкм), в этиловом спирте в течение 20 минут. После УЗО сушку растворов проводили в сушильном шкафу при температуре 200 °С в течении 60. Исследуемые порошки прессовались и спекались. Прессование проводили при давлениях 80–500 МПа без связующих, температура спекания варьировалась в диапазоне 1300–1600 °С.

Для повышения технологических характеристик порошков их подвергали различным обработкам (УЗО, предварительный обжиг, помол в планетарной мельнице). Предполагалось, что УЗО будет способствовать измельчению крупных агломератов частиц и активации последующих процессов консолидации. Обжиг же обусловит обезвоживание и охрупчивание порошков. Результаты исследования некоторых видов предварительной обработки нанопорошков на их насыпную плотность, отно-

сительную плотность после статического прессования при различных давлениях, на микротвердость, коэффициент трещиностойкости спеченных из этих порошков образцов приведены в таблицах 2.3–2.5.

Таблица 2.2

Характеристика исходных порошков

Материал	Технология получения	Поставщик	$S_{уд.}$, м ² /г	$d_{ср.}$, нм	Фазовый состав, вес. %	Насыпная плотность, г/см ³	Агломерированность
Al ₂ O ₃ (A1)	импульсный ЭВ в атмосфере смеси N и O	ИЭФ РАН, г. Екатеринбург	120	14	72,8 % γ+ 27,2 %θ	0,67	Сильно
Al ₂ O ₃ (A2)	импульсный ЭВ в атмосфере смеси N и O	ИЭФ РАН, г. Екатеринбург	66	22,6	72,6 % γ+ 27,4 %θ	0,08	Слабо
Al ₂ O ₃ (Т)	Плазмохимический метод	СХК Г.Томск	13	250	65,5 % γ+ 17,4 %θ+ 17,1 %α	0,45	Сильно

В таблицах 2.3 и 2.4 представлено влияние предварительных обработок порошков Al₂O₃ (A1, A2, Т) на относительную плотность после спекания $\rho_{сп.}$, микротвердость H_v , коэффициент трещиностойкости K_{IC} и размер зерна L статически спрессованных образцов после спекания без предварительной обработки и после предварительной обработки, соответственно.

Проведенные в работе [74] исследования показали, что самую низкую насыпную плотность имеют порошки, полученные плазмохимическим способом. Ультразвуковая обработка в этиловом спирте увеличивает насыпную плотность электровзрывных порошков алюминия в 1,4–6,4 раза, а плазмохимических в 2,7 раза. Изменение температуры обжига в указанных пределах не влияют на результаты обработки (насыпную плотность). После ультразвукового воздействия прессуемость для по-

рошков незначительно возрастает. После обработки порошка ультразвуком была получена «целая прессовка» при $P=0,8$ ГПа с $\rho_{отн} \sim 48,5\%$. Предполагается, что такой эффект связан с дроблением ультразвуковой кавитацией частиц в виде полых сфер и крупных агломератов частиц. Термическая обработка электровзрывных агломерированных порошков при 450°C и 650°C , 1 час незначительно уменьшала прессуемость (относительную плотность), что связано с удалением адсорбированных веществ при обжиге и ухудшением сцепления между частицами. В то же время прессуемость плазмохимических порошков после обжига улучшалось.

Таблица 2.3

Влияние некоторых видов предварительных обработок порошков Al_2O_3 (A1, A2, T) на их насыпную плотность (γ_n , г/см³)

Тип порошка	γ_n исходных порошков, г/см ³	γ_n после УЗО, г/см ³		γ_n после термической обработки, г/см ³		γ_n после термообработки + помол (30 мин), г/см ³
		спирт	дист. вода	450°C, 1 ч	650°C, 1 ч	
A1	0,58	0,82	–	0,63	0,65	–
A2	0,083	0,534	–	0,089	0,082	–
T	0,07	0,19	0,46	0,08	0,09	0,20

Таблица 2.4

Влияние предварительных обработок порошков Al_2O_3 (A1, A2, T) на свойства $\rho_{сп.}$, H_v , K_{1C} , L без предварительной обработки

Режим спекания	Свойство	Без предварительной обработки		
		A1	A2	T
1550°C 2 ч	$\rho_{сп.}$, %	90	91	83
	H_v , ГПа	13,9	–	10,7
	K_{1C} , МПахм ^{1/2}	3,81	–	2,87
	L , мкм	0,5–1	0,3–0,8	0,8–1,6
1550°C 10 ч	$\rho_{сп.}$, %	92	93	86
	H_v , ГПа	–	–	–
	K_{1C} , МПахм ^{1/2}	–	–	–
	L , мкм	–	–	–

Исследовалось влияние указанных режимов предварительной обработки нанопорошков на свойства спеченной керамики (табл. 2.4, 2.5).

При исследовании установлено, что микротвердость спеченной ке-

рамики из порошков алюминия после УЗО обработки возрастает до 17,3 ГПа, что на ~25% выше, по сравнению со спеченными без УЗО. Аналогично для образцов из плазмохимических порошков, обработанных ультразвуком, микротвердость была на 33% выше (14,2 против 10,7 ГПа).

Таблица 2.5

Влияние предварительных обработок порошков Al_2O_3 (А1, А2, Т) на свойства $\rho_{сп.}$, H_v , K_{IC} L без предварительной обработки

Режим спекания	Свойство	После предварительной обработки						
		УЗО			Термическая обработка 450°C, 1 ч		Термическая обработка 650°C, 1 ч	
		А1	А2	$T_{сп}$	А1	Т	А1	Т
1550° С 2 ч	$\rho_{сп.}$, %	93	94	89	89	88	88	86
	H_v , ГПа	17,3	15,2	14,2	–	15,2	15,8	16,5
	K_{IC} ,	3,02	4,23	3,13	–	4,25	3,24	4,22
	Пахм ^{1/2}	2,5-3,8	0,4-1,3	1-2,1	0,7-1,7	0,3-1,4	0,3-1,9	0,7-1,7
	L , мкм							
1550° С 10 ч	$\rho_{сп.}$, %	93,5	94,5	91	–	–	–	–
	H_v , ГПа	18,2	15,0	16,6	–	–	–	–
	K_{IC} ,	2,44	2,68	2,66	–	–	–	–
	Пахм ^{1/2}	3,8-7,1	1,1-2,4	1,5-5,1	–	–	–	–
	L , мкм							

Анализ микроструктуры излома статически спрессованных образцов из различных порошков Al_2O_3 , прошедших УЗО, показал: относительная плотность образцов, полученных из обработанных ультразвуком порошков, возрастает на 3–7%, причем наиболее сильно она возрастает для образцов плазмохимического синтеза. Предварительная термическая обработка (450°C и 650°C) электровзрывных порошков практически не влияли на конечную плотность спеченных заготовок. В то же время для образцов из плазмохимических порошков конечная относительная плотность возросла на 4–6%. Увеличение изотермической выдержки при спекании с 2 до 10 часов незначительно влияло на конечную плотность, но размер зерна возрастал в 1,5–2 раза. Ультразвуковая обработка исходных порошков, наряду с ростом конечной плотности, способствовала росту зерна в 1,3–3 раза, что связано с активацией диффузионных процессов.

После ультразвуковой обработки относительная плотность спрессованного агломерированного электровзрывного порошка (А1) и плазмохимического порошка (Т) незначительно возрастает. Такой эффект, ве-

роятно, обусловлен дроблением, ультразвуковой кавитацией частиц в виде полых сфер и крупных агломератов частиц. Термическая обработка электровзрывных агломерированных порошков (А1) при 450°C и 650°C, – 1 час незначительно уменьшает прессуемость (относительную плотность), что связано с удалением адсорбированных веществ при обжиге и ухудшении сил сцепления между частицами. В то же время прессуемость плазмохимических порошков (Т) после обжига улучшается. Вероятно, при статическом прессовании порошков (Т) после обжига легче происходит дробление частиц, имеющих до обработки форму полых сфер, на мелкие осколки в виде чешуек, вследствие охрупчивания.

Микротвердость спеченной керамики из порошка (А1), после УЗО возрастает до 17,3 ГПа, что на 25% выше, чем у спеченных образцов из исходных порошков. Аналогично для образцов из плазмохимических порошков, обработанных ультразвуком, микротвердость была на 33% выше. Микротвердость керамики из плазмохимических порошков (Т) после их обжига, также была выше, чем у исходных порошков без обработки. Значение микротвердости составляло 15–16,5 ГПа, что примерно на 50–60% выше. Относительная плотность после спекания образцов, полученных из обработанных ультразвуком порошков, возрастает на 3–7%, причем, наиболее сильно она возрастает для образцов плазмохимического синтеза.

С учетом современных тенденций развития процессов переработки структурированных масс, достигнуть улучшения качества изделия и повышения производительности технологического процесса при получении высокотеплопроводных керамических изделий можно за счет использования физико-энергетических методов воздействия на дисперсные системы [64].

Использование ультразвуковых колебаний для интенсификации технологических процессов и улучшения свойств изделий распространено в различных отраслях промышленности.

Применение ультразвука при прессовании порошковых материалов изучено недостаточно, хотя оно может значительно улучшить такие качества прессовок, как пористость, прочность [75]. В работе [76] исследовалась возможность прессования с ультразвуком смесей порошков на основе карбида вольфрама, применяющихся для изготовления матриц буровых коронок.

Было установлено, что применение ультразвуковых колебаний при прессовании, по сравнению со статическим прессованием, позволяет снизить пористость и повысить твердость образцов из порошковых смесей на основе карбида и вольфрама. Предполагается, что снижение пористости достигается за счет влияния ультразвуковых колебаний на

процесс прессования. Влияние ультразвука проявляется не только в вибрационном характере воздействия на инструмент и прессуемое изделие. Ультразвук, как отмечает ряд исследователей [76, 77] снижает усилия обработки, прочностные характеристики материала, а также уменьшает силы граничного трения. Совокупность этих факторов приводит к более плотной упаковке частиц порошка при прессовании, снижает пористость брикетов.

Экспериментально установлено, что применение ультразвуковых колебаний приводит к повышению качества изделий из порошков.

Особенности спекания керамики из BeO , сформированной методом литья с ультразвуком, изучали на образцах, полученных из шликеров с содержанием связки 9,5 и 11,2 мас.% при различных режимах ультразвукового воздействия [78]. Установлено, что влияние ультразвуковой обработки проявляется в более интенсивном спекании образцов, отлитых с применением ультразвука. Процесс усадки у таких образцов раньше достигает насыщения и пассивируется, по сравнению с контрольными. Достижение такой же плотности у последних наблюдается за более длительное время обжига. Наиболее заметно влияние ультразвука на процессы, протекающие при обжиге, проявляются на образцах, отлитых из шликеров с большим содержанием связки. В этом случае существенно активизируется спекание керамики, что выражается в смещении процесса в более низкотемпературную область. Характер влияния мощности ультразвукового воздействия на спекаемость одинаков для шликеров с разным содержанием связки. При этом взаимосвязь скорости усадки и относительной усадки от мощности УЗ-обработки носит экстремальный характер.

Степень консолидации исходной заготовки является не единственным фактором, влияющим на спекание керамики, активированной при формировании ультразвуком. Отличие в кинетике уплотнения обусловлено также и структурными изменениями дисперсной фазы шликера. Такие изменения выражаются в увеличении поверхности межфазного раздела за счет разрушения, как отдельных частиц, так и их агломератов, в росте концентрации точечных дефектов и дислокаций в кристаллических структурах. Наличие таких изменений подтверждаются данными электронной микроскопии и результатами рентгеноструктурных исследований [78].

2.2. Не кавитационная УЗ-активация нанопорошков ZrO_2 -5вес% Y_2O_3 , Al_2O_3

Мало изученным является вопрос влияния мощного ультразвукового воздействия на параметры кристаллической структуры и дефектность метастабильных наночастиц. Особо актуален этот вопрос для прогнозирования свойств компактов из нанопорошков, спрессованных под действием ультразвука в сухом состоянии и их поведения при последующем спекании. При таком методе компактирования нанопорошков возможна как активация частиц по механизму эффекта Блага-Ланженеккера и вследствие накопления дефектов структуры [48, 49, 79], так и пассивация из-за коагуляции частиц при определённых амплитудно-частотных параметрах УЗ-воздействия.

В данном случае не имеется ввиду хорошо изученное кавитационное действие ультразвука в суспензиях, а рассматриваются эффекты непосредственного УЗ-воздействия на нанопорошки как газодисперсную среду переменной плотности.

В данном разделе представлены результаты исследований изменений параметров кристаллической структуры нанопорошков керамических составов после воздействия на них ультразвуковым различной мощности [81].

Эффекты УЗ-воздействия на кристаллическую структуру исследовались методами фазового рентгеноструктурного анализа. Обработкой дифрактограмм с помощью программы Powder Cell 2.3 определялись фазовый состав, параметры кристаллической ячейки, величина областей когерентного рассеяния (ОКР) $d_{\text{ОКР}}$ и относительные микронапряжения (микрорискажения) кристаллитов σ/E .

Исходными порошками являлись нанопорошки состава ZrO_2 -5вес% Y_2O_3 (YSZ) марки ПЦИ-8, изготовленные на Сибирском химическом комбинате методом плазмохимического синтеза из коллоидного азотнокислого раствора. Частицы синтезированного нанопорошка имели форму поликристаллических плёнок (чешуйчатую морфологию) со средним линейным размером 150 нм; размер кристаллита в такой плёнке-чешуйке составлял 23 нм. Прессуемый порошок представлял собой смесь частиц указанной морфологии и их агломератов. 80% фракционного состава представляли частицы и агломераты размером 0,1–2 мкм. Удельная поверхность порошка определялась стандартным методом БЭТ составляла $7 \text{ м}^2/\text{г}$. нанокристаллический порошок состоял из 80% тетрагональной (t) и 20% моноклинной (m) фазы ZrO_2 ; кубической (c) фазы не наблюдалось [82, 83].

Ультразвуковое воздействие на нанокристаллический порошок в со-

стоянии насыпной плотности проводилось в разработанной специализированной УЗ-оснастке (рис. 2.1). В полость оснастки загружалась навеска плазмохимического нанопорошка SZ. Мощность ультразвука составляла $W=1, 2$ и 3 кВт, частота колебаний 22 кГц, продолжительность УЗ-воздействия – 20 минут.

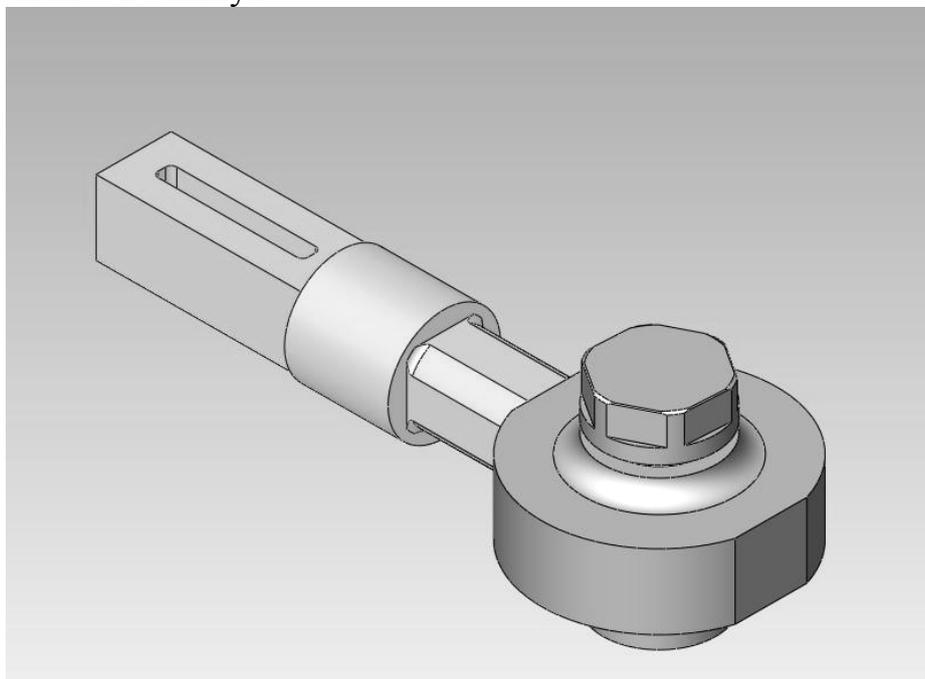


Рис. 2.1. Акустический волновод-резонатор

Изменения содержания t -, c - и m -фаз исследуемого нанопорошка в зависимости от W показаны на рисунке 2.2. С ростом УЗ-мощности содержание t -фазы существенно сокращается уже при $W=1$ кВт; содержание c -фазы повышается пропорционально снижению содержания t -фазы; содержание m -фазы незначительно возрастает. Создаётся впечатление, что в процессе озвучивания нанопорошка часть t -фазы переходит в кубическую и значительно меньшая её часть – в m -фазу.

Изменения после УЗ-воздействия наблюдаются и для величины среднего размера ОКР соответствующих фаз (рис. 2.3). Для всех фаз наблюдается увеличение $d_{\text{ОКР}}$ при повышении W . Наибольшее увеличение ОКР происходит в t -фазе, самое слабое – в кубической. Такие изменения размеров ОКР являются неожиданными. Было бы понятным уменьшение размеров кристаллитов, так как известно разрушающее действие ультразвуковых колебаний на кристаллические вещества [43].

Причина увеличения размеров кристаллитов становится понятной при рассмотрении содержания фаз в зависимости от изменений среднего $d_{\text{ОКР}}$ (рис. 2.4): изменение размеров кристаллитов явно коррелирует с изменением процентного содержания соответствующих фаз.

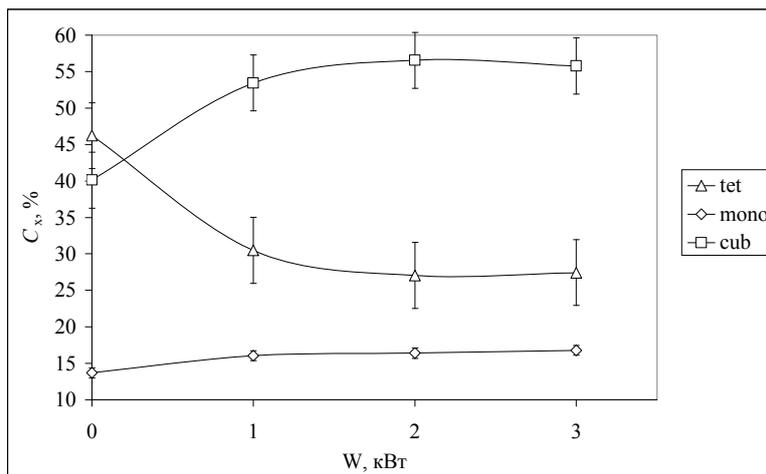


Рис. 2.2. Изменение содержания фаз ZrO_2 в нанопорошке YSZ от УЗ-воздействия

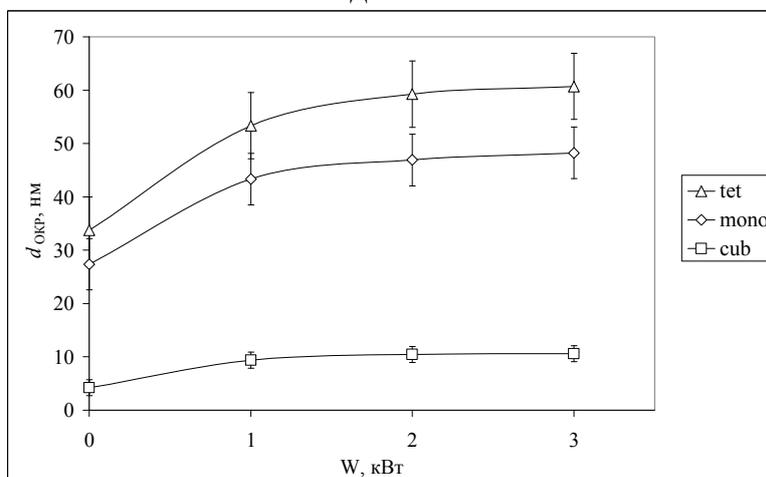


Рис. 2.3. Изменение размеров ОКР в фазах ZrO_2 нанопорошке YSZ при УЗ-воздействии

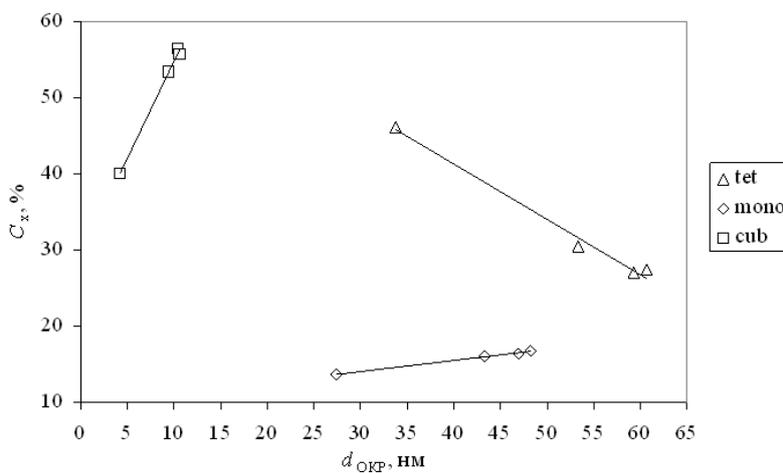


Рис. 2.4 Изменение содержания фаз ZrO_2 в зависимости от изменения размеров ОКР в УЗ-активированном нанопорошке YSZ

Тогда полученные результаты объясняются следующим образом. Под УЗ-воздействием меньшие по размеру кристаллиты t -фазы переходят в кубическую модификацию, при этом увеличивается *средняя величина* размеров ОКР c -фазы (но не сами размеры ОКР) за счёт увеличения доли крупных кристаллитов. Аналогичный, но менее интенсивный переход происходит из t - в m -фазу: малые и средние по размерам кристаллиты t -фазы переходят в m -фазу, увеличивая *средний размер её ОКР*. В результате t -фаза теряет большую часть своих кристаллитов малого и среднего размера, и *средняя величина ОКР* (но не сами размеры ОКР) оставшихся кристаллитов t -фазы увеличивается.

В пользу такого механизма фазовых превращений свидетельствуют зависимости изменения средней величины размера ОКР соответствующих фаз от изменения их процентного содержания (рис. 2.5). Суммарное изменение средней величины размера кристаллитов c - и m -фаз (рис. 2.6 «mono+cub») от суммарного изменения их содержания с высокой точностью совпадает по абсолютному значению с изменением средних размеров t -фазы от изменения её содержания.

Зависимость величины относительных микронапряжений (величина отношения средних микронапряжений к величине модуля продольной упругости материала порошка) в кристаллитах различных фаз от уровня озвучивания (рис. 2.6) указывает на косвенное влияние УЗВ. Очевидно, относительные микронапряжения кристаллитов зависят от размеров последних.

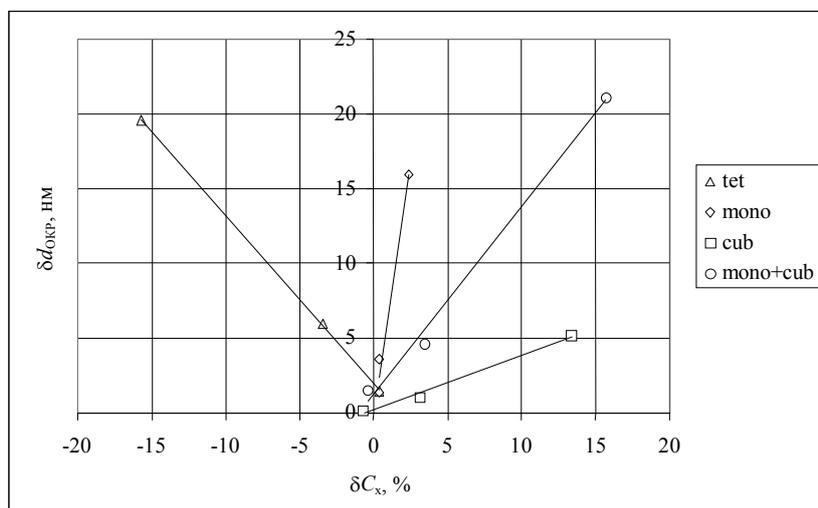


Рис. 2.5 Абсолютные значения изменения размеров ОКР различных фаз ZrO_2 от изменения их процентного содержания в УЗ-активированном нанопорошке YSZ

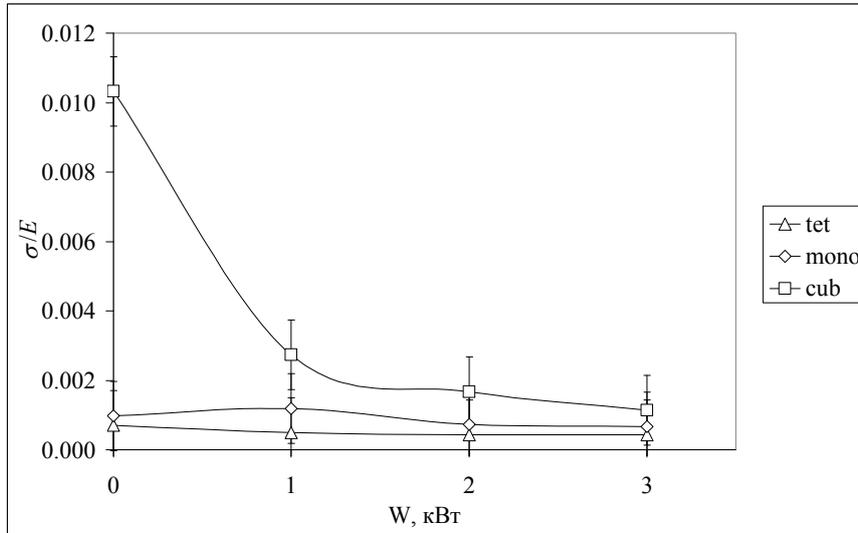


Рис. 2.6 Относительные микронапряжения кристаллитов различных фаз ZrO_2 в УЗ-активированном нанопорошке YSZ

Кроме того, используя численные экспериментальные данные ряда работ [85–87] можно построить аналогичные зависимости для порошковых материалов различных керамических составов, в том числе для диоксида циркония (рис. 2.7) [81, 87] и сегнетокерамики состава BSCT [88].

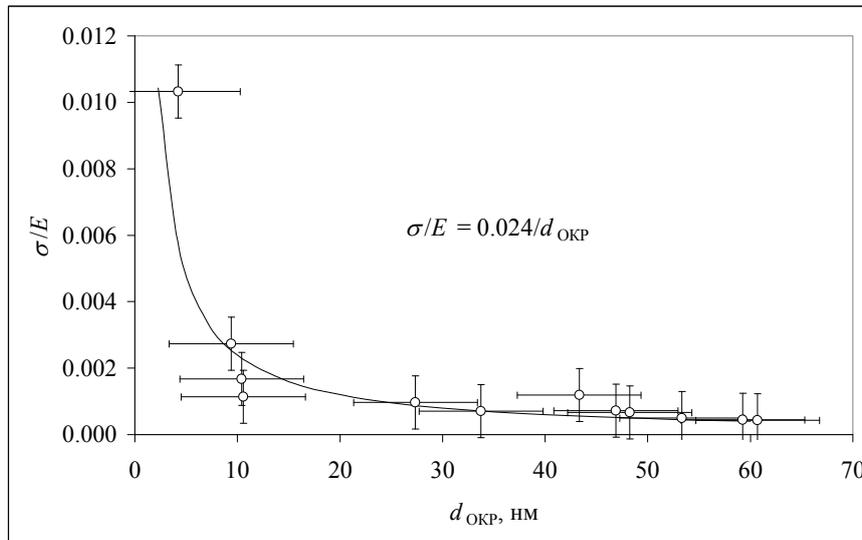


Рис. 2.7. Относительные микронапряжения кристаллитов в зависимости от их размеров в нанопорошке YSZ

Аналитически указанные зависимости можно выразить соотношением:

$$\frac{\sigma}{E} = k \frac{1}{d_{ОКР}}, \quad (2.1)$$

По физическому смыслу коэффициент пропорциональности k является величиной фактического изменения размеров кристаллита (ОКР) $\Delta d_{\text{ОКР}}$, находящегося под действием микронапряжений.

$$k = \frac{\sigma}{E} \cdot d_{\text{ОКР}} = \frac{\Delta d_{\text{ОКР}}}{d_{\text{ОКР}}} \cdot d_{\text{ОКР}} = \Delta d_{\text{ОКР}}, \quad (2.2)$$

Однако, некоторые экспериментально полученные точки $\Delta d_{\text{ОКР}}$ отклоняются от общей зависимости больше, чем на величину доверительного интервала (рис. 2.7). Такие отклонения могут быть следствием того, что изменения рефлексов рентгенограммы, по которым рассчитываются величины ОКР и σ/E , 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 напряжённости, 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.

Было исследовано влияние ультразвукового воздействия различной мощности на состояние кристаллитов в метастабильных частицах свободно насыпанных и уплотнённых нанопорошков оксидов циркония и алюминия [89].

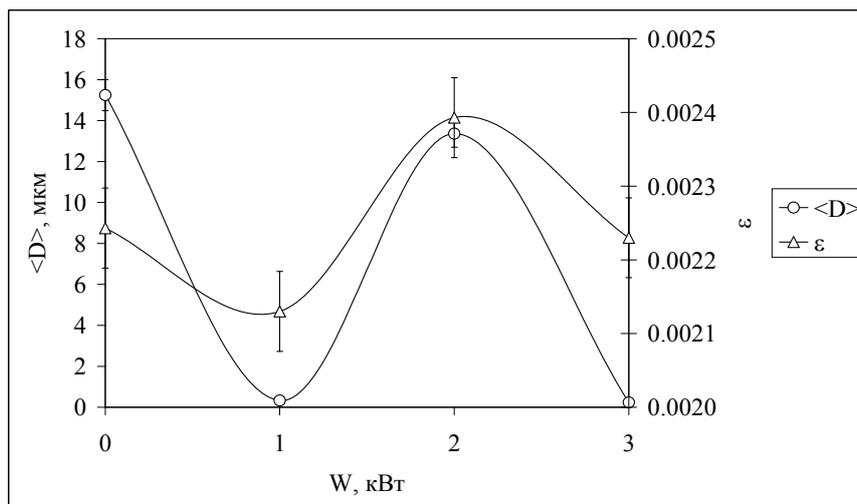
Исследовались нанопорошки оксидов циркония и алюминия, изготовленные методом плазмохимического синтеза: $\text{ZrO}_2\text{-3\%Y}_2\text{O}_3$ и Al_2O_3 марки УДПО и порошки оксида циркония, изготовленные методом распыления-сушки (фирма TOSOH): $\text{ZrO}_2\text{-8Y}_2\text{O}_3(\text{TZ-8Y})$ и $\text{ZrO}_2\text{-3\%Y}_2\text{O}_3(\text{TZ-3YS})$.

УЗ-воздействие на сухой порошок проводилось в акустическом волноводе с резонансной частотой 21 кГц при мощности УЗ-генератора до 3 кВт, в условиях прессования до давления 630 МПа (ПЦИ-8) и 470 МПа (TZ-3YS).

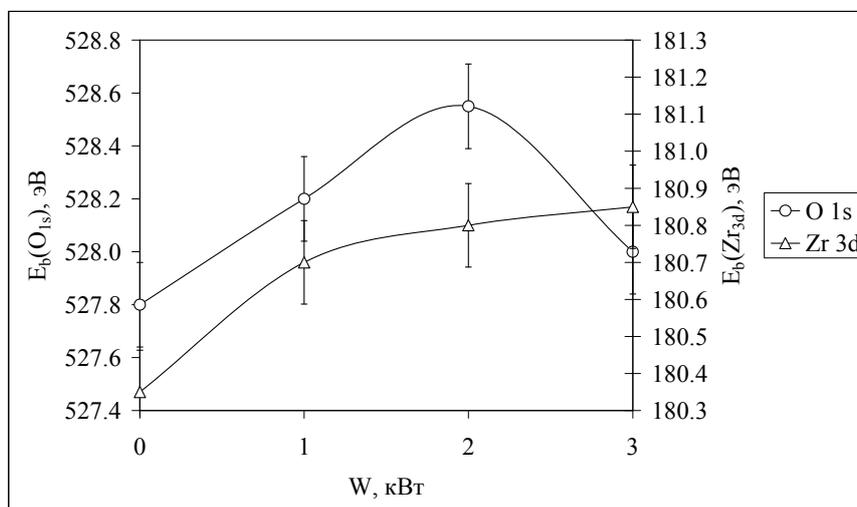
Исследования показали, что разрушение агломератов и гранул в нанопорошке ZrO_2 (TZ-8Y) происходит при уровне мощности УЗВ 1 кВт и

3 кВт. Изменение микронапряжений коррелирует с изменениями размеров частиц нанопорошка (рис. 2.8а).

Экспериментальные исследования показали, что энергия связи поверхностных атомов кислорода и иттрия в кристаллической решётке TZ-8Y достигает максимального значения при $W=2$ кВт, т.е. при том уровне УЗ-воздействия, при котором по данным анализа гранулометрического состава наблюдается anomальное снижение эффективности разрушения агломератов частиц порошка TZ-8Y (рис. 2.8б).

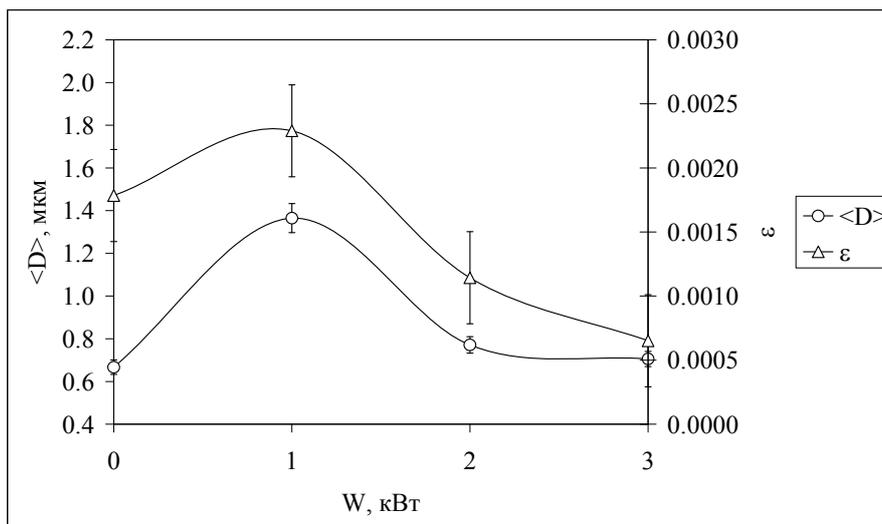


а)

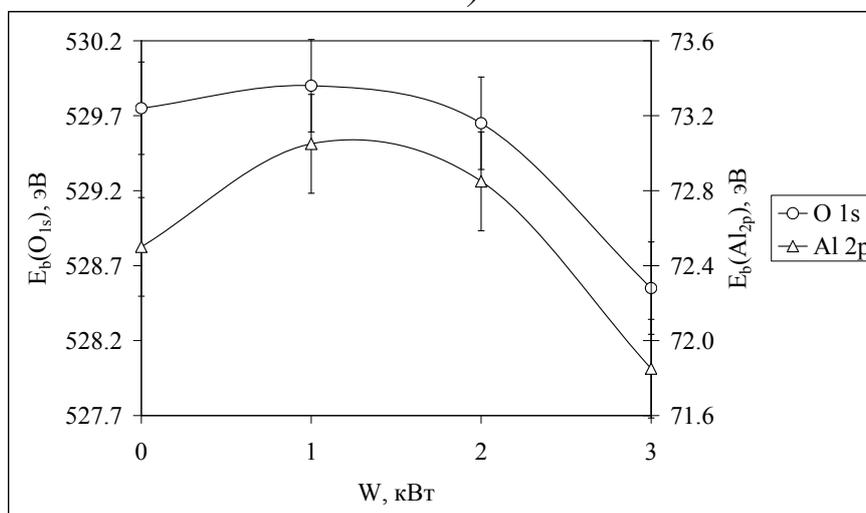


б)

Рис. 2.8 Зависимость структурных и морфологических характеристик нанопорошков ZrO_2 (TZ-8Y) от мощности УЗВ: а) средний размер $\langle D \rangle$ агломератов, относительные микронапряжения ε ОКР; б) энергия связи E_b поверхностных атомов кислорода; циркония



a)



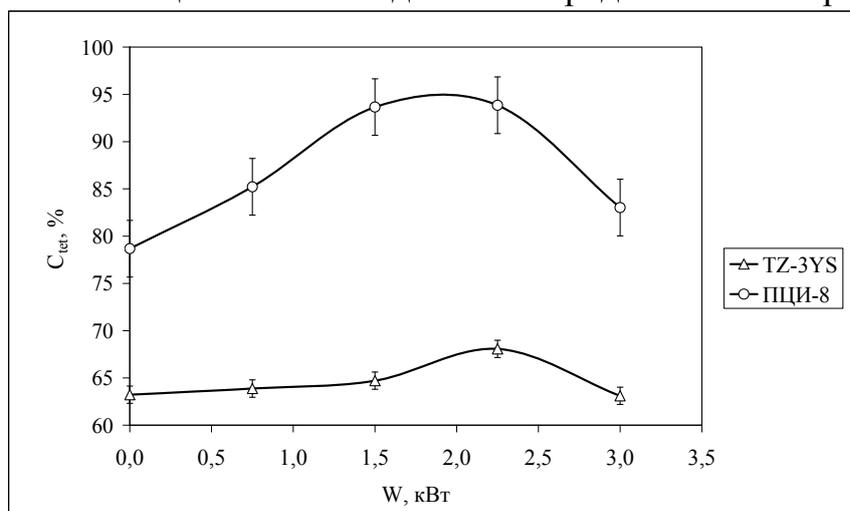
б)

Рис. 2.9 Зависимость структурных и морфологических характеристик нанопорошка Al_2O_3 от мощности УЗВ: а) средний размер $\langle D \rangle$ агломератов, относительные микронапряжения ε ОКР; б) энергия связи E_b поверхностных атомов кислорода; алюминия.

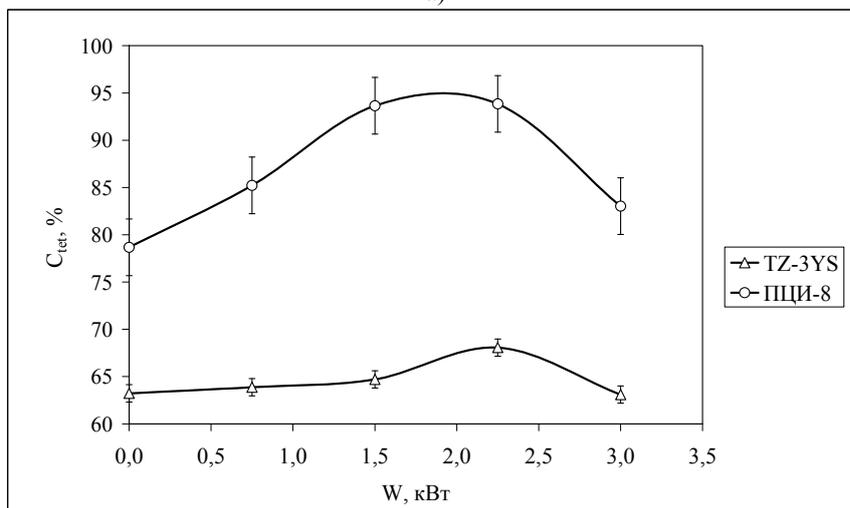
Проведенные исследования по влиянию ультразвука различной мощности на структурные и морфологические характеристики нанопорошков Al_2O_3 , показали, то при УЗВ $W=1$ кВт происходит частичная коалесценция исходных частиц нанопорошка. Изменение микронапряжений коррелирует с изменениями размеров частиц (рис. 2.9а). Наблюдается незначительное повышение энергии связи поверхностных атомов кислорода и алюминия при увеличении мощности УЗ-воздействия до 1–2 кВт, которое сопровождается самопроизвольной агломерацией тонких фракций этого порошка. Дальнейшее повышение мощности до 3 кВт приводит к резкому снижению величины энергии связи O, Al

(рис. 2.9б).

Параметры кристаллической структуры прессованных нанопорошков в зависимости от мощности УЗ-воздействия представлены на рис. 2.10.



а)



б)

Рис. 2.10 Зависимость параметров кристаллической структуры НП диоксида циркония от мощности УЗВ: а) содержание тетрагональной фазы; б) степень тетрагональности

В нанопорошках ZrO_2 обоих типов наблюдается повышение содержания t-фазы после УЗВ воздействия $W=2$ кВт: в плазмохимическом нанопорошке ПЦИ-8 от 80% (в исходном состоянии) до 95% (после УЗВ мощностью $W=2$ кВт); максимальная степень тетрагональности для исследуемого плазмохимического порошка ПЦИ-8–(1.025) достигается при этом же уровне УЗВ.

Максимальное содержание тетрагональной фазы в прессовках TZ-3YS (68%) достигается при мощности $W=2$ кВт. Однако содержание t-фазы при мощности ультразвукового воздействия $W=3$ кВт оставалось в

обоих типах нанопорошков таким же, как и в исходном (рис. 2.10а). Это свидетельствует о протекании акусто-стимулированных фазовых переходах при определенной интенсивности УЗВ.

Экспериментальные исследования показали, что степень тетрагональности нанопорошка TZ-3YS практически не зависит от УЗВ, что позволяет высказать предположение о высокой термодинамической устойчивости нанопорошков, полученных методом распыления-сушки (порошки фирмы TOSOH).

Как известно, наибольшей устойчивостью характеризуются такие структуры, для которых выполняется обобщенный закон Гука в следующей форме:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} = \frac{\Delta D}{D}, \quad (2.3)$$

где ε – величина относительных микронапряжений (микроискажений) ОКР; E – модуль Юнга монокристалла диоксида циркония данной модификации; ΔD – абсолютная величина изменения размеров ОКР D под действием микронапряжений ε .

Интенсивная пластическая деформация нанопорошков ПЦИ-8 в процессе прессования под действием УЗВ мощностью в диапазоне 2–2,5 кВт приводит к существенному отклонению кристаллической структуры от базовой зависимости. Анализ структурно-чувствительных характеристик образцов TZ-3YS позволяет сделать вывод о большей термодинамической устойчивости кристаллической структуры нанокерамических материалов на основе порошка, полученного методом распыления-сушки. Повышение мощности УЗВ в процессе прессования нанопорошка TZ-3YS приводит к некоторому снижению степени отклонения полученной наноструктуры компакта от термодинамически устойчивого состояния (рис. 2.11).

Таким образом, некавитационное УЗВ в оптимальных режимах позволяет дезагломерировать керамические нанопорошки, находящиеся в свободно насыпанном состоянии. Проведенные исследования показали, что существуют квазирезонансные режимы УЗВ, при которых энергия связи поверхностных атомов и микронапряжения кристаллической решётки максимальны, а эффекты разрушения структурных элементов керамических нанопорошков минимальны.

Кристаллическая структура метастабильных нанопорошков, полученных методом распыления-сушки, более устойчива к внешнему воздействию, чем кристаллическая структура нанопорошков, полученных методом плазмохимического синтеза. При этом плазмохимический диоксида циркония с максимальной степенью тетрагональности характе-

ризуется минимальным уровнем термодинамической устойчивости.

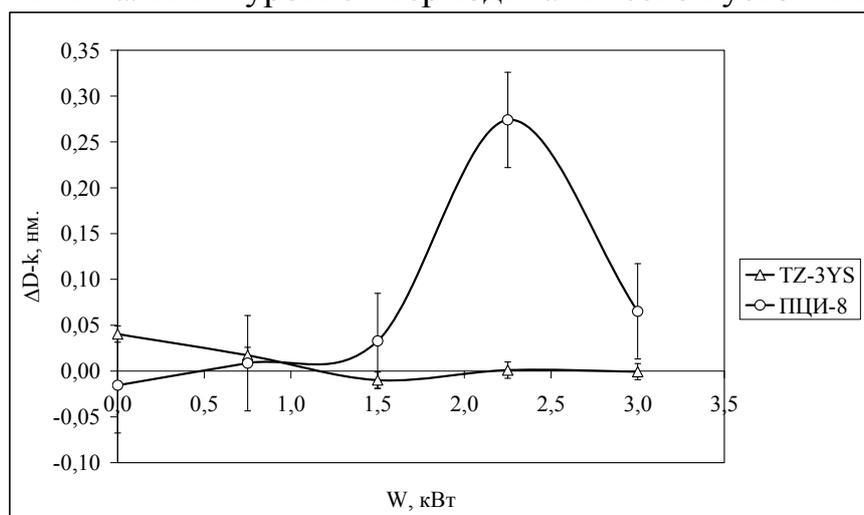


Рис. 2.11 Зависимость отклонения абсолютной величины изменения размеров ОКР под действием микронапряжений от термодинамически устойчивого состояния (при $\Delta D=k=0,033$)

Изменение параметров кристаллической структуры нанопорошка в процессе его УЗ-компактирования отражается на процессах её формирования при спекании керамики. В работе [68, 90], показано, что фазовый состав и параметры кристаллической структуры конструкционной керамики на основе нанопорошка YSZ оказывает существенное влияние на её прочностные характеристики.

2.3. Особенности структуры наночастиц, активированных мощным ультразвуковым воздействием

Из литературы известны многочисленные наблюдения не однофазного состояния наночастиц [91, 92]. В большинстве случаев при объяснении сосуществования фаз авторы используют понятие *макроскопической* границы раздела. Однако, такие попытки объяснить особенности структуры *наночастиц* с классических позиций встречают значительные трудности.

Во многих работах достаточно подробно изучались межфазные границы *c-t* и *t-m* фаз в ZrO_2 . В работах [81, 95] сделаны выводы о возможности сосуществования этих фаз в зерне (частице) в виде доменов, разделённых или явной междоменной границей, или так называемой «полукогерентной» границей, насыщенной дислокациями несоответствия.

Академиком В.Я. Шевченко в работах [81, 94] предложена структурная модель «наночастицы–кентавра» для обоснования наноструктурного состояния малых частиц как нового, промежуточного состояния кон-

денсированного вещества, которому свойственен плавный («когерентный») переход одной пространственной структуры в другую. Существование нескольких полиморфных модификаций в одной наночастице, имеющих когерентную «протяжённую» границу, характеризуется как фундаментальная особенность наноструктурного состояния вещества.

С целью экспериментального подтверждения такой модели были исследованы нанокристаллические порошки YSZ, активированные мощным ультразвуком [81, 93].

Изучалось 4 типа образцов: исходный нанопорошок YSZ-ZO (без УЗ-воздействия, $W=0$ кВт), нанопорошки после УЗ-обработки: Z1 ($W=1$ кВт), Z2 ($W=2$ кВт) и Z3 ($W=3$ кВт).

Количественный рентгенофазовый анализ образцов нанопорошка проводился на дифрактометре D/Max-B (Rigaku); применялось $\text{CuK}\alpha$ излучение, шаг съёмки составлял 0.01° в диапазоне углов 2θ от 20° до 70° .

Дифрактограммы всех исследуемых порошков (Z0, Z1, Z2, Z3) были практически одинаковыми и содержали рефлексы t и m фаз диоксида циркония в соотношении 80:20, соответственно. Кубической фазы ZrO_2 и каких-либо примесей на дифрактограммах не наблюдалось. На рис. 2.12 показана дифрактограмма для нанопорошка Z0.

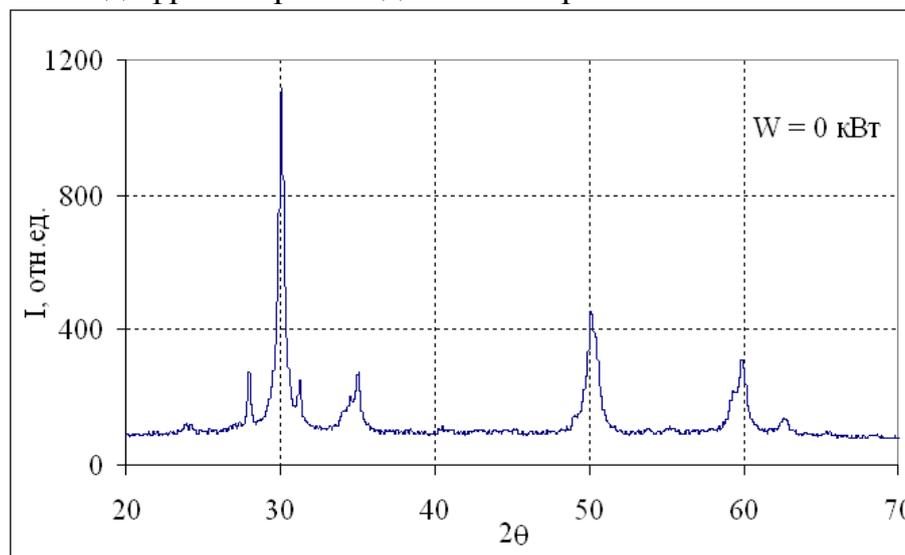


Рис.2.12 Дифрактограмма нанопорошка YSZ Z0

Параметры t -фазы в порошке имели значения $a_t=0.3604$ нм и $c_t=0.5169$ нм (JCPDS #42-1164, пространственная группа $P4_2/nmc$), $d_{\text{ОКР}}$ рассчитывался по формуле Шерера и составлял 30 нм. Соответственно, для m -фазы в порошке $a_m=0.5173$ нм, $b_m=0.5226$ нм, $c_m=0.5242$ нм, $\beta=99.24^\circ$ (JCPDS #37-1484), $d_{\text{ОКР}}=15$ нм. Относительные микронапря-

жения кристаллитов в частицах нанопорошка σ/E (E – модуль Юнга монокристалла ZrO_2), рассчитанные по формуле Холла-Вильямсона [91], изменялись немонотонно в зависимости от мощности УЗ-обработки: от 2002 до 0.003 для t -фазы и от 0.0035 до 0.004 для m -фазы (рис. 2.13) обращает на себя внимание противоположный характер хода зависимостей $\sigma/E=f(W)$ для указанных фаз: когда микронапряжения в кристаллитах t -фазы возрастают, для m -фазы они уменьшаются, и наоборот. Такое взаимосвязанное поведение возможно объяснить обратимыми t - m переходами в исследуемых частицах при различной мощности ультразвука.

Структура отдельных частиц исследуемых порошков анализировалась методами высокоразрешающей электронной микроскопии (HRTEM) в Korea Advanced Institute of Science and Technology.

Непосредственно перед HRTEM-анализом из исследуемых образцов нанопорошков готовился дисперсный раствор в ацетоне или этиловом спирте, который обрабатывался в ультразвуковой ванне в течение 5 мин. Затем по 1–2 капли суспензии помещались на медную сетку, покрытую углеродом, которая затем высушивалась на воздухе. Для HRTEM-исследований в поле микроскопа выбирались отдельные частицы YSZ размерами до 50 нм.

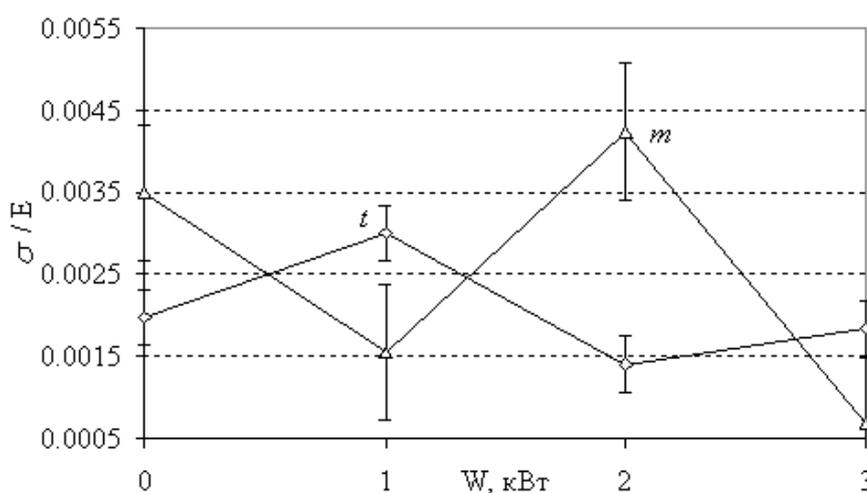


Рис. 2.13 Относительные микронапряжения в кристаллитах t - и m -фаз в наночастицах порошков Z0, Z1, Z2, Z3

HRTEM-анализ проводился на микроскопе JEOL JEM-3010EX при ускоряющем напряжении 300 кВ, с разрешением 0.17 нм. Размер апертурной диафрагмы, используемый для HRTEM-изображений, составлял 9 нм обратных. Для получения HRTEM-изображений применялось программное обеспечение «SCION images», «Electron Microscope Image Simulation»).

На восстановленных после процедуры Фурье-преобразования изображениях с использованием электронограмм соответствующих наночастиц идентифицировались фазы, содержащиеся в исследуемых объектах.

В эксперименте анализировались HRTEM-изображения не менее 50 наночастиц YSZ. Среди наночастиц образца Z3 были обнаружены такие частицы, в которых очевидно проявляется сосуществование t - и m -фаз, не разделённых между собой определённой (резкой) межкристаллитной границей (рис. 2.14).

Ориентационное соотношение между сопрягаемыми структурами, определённое в работе [94], имеет вид $(111)_m // (101)_t$.

Как следует из рис. 2.14 между t - и m -фазами наблюдается когерентная граница, когда пространственный переход одной структуры в другую осуществляется в относительно протяжённой области даже в масштабе наночастицы. Такое сосуществование структур в работе [81] названо «кентавром», где показано, что это особое наноразмерное состояние вещества, реализующееся в диапазоне размеров 1–100 нм.

«Кентавры» ZrO_2 состоят из фрагментов моноклинной и тетрагональной структур, стабильно сосуществующих в пределах отдельной наночастицы при отсутствии резко выраженных границ раздела. Объединение сильно различающихся по своей симметрии структурных фрагментов возможно по принципу синтактического срастания. В свою очередь, необходимым условием такого срастания является подобие структурных мотивов объединяемых фрагментов (псевдоморфизм). Для стабильности кентавра требуется полная когерентность границы раздела, когда имеется совпадение определённых кристаллографических плоскостей (направлений) двух полиморфных модификаций одного вещества. Поэтому структура частицы-кентавра характеризуется строго определёнными ориентационными соотношениями между фрагментами.

В отличие от псевдоморфных состояний, где обязательны дислокации несоответствия между сопрягаемыми фазами, в случае когерентной границы пространственный переход от одной структуры к другой происходит в некоторой протяжённой области плавно, без резких искажений решёток. В этом случае нет причин для возникновения сильных внутрикристаллитных или межкристаллитных напряжений. Этот вывод подтверждают полученные результаты (рис. 2.13): микронапряжения в частицах Z3, где наблюдались t - m «кентавры», были наименьшими из всех исследованных ($\sigma/E = 0,00068$ для m -фазы и $0,00183$ для t -фазы), и на порядок меньше, чем в полидоменных t - m частицах, исследовавшихся в [91] где $\sigma/E=0,020$.

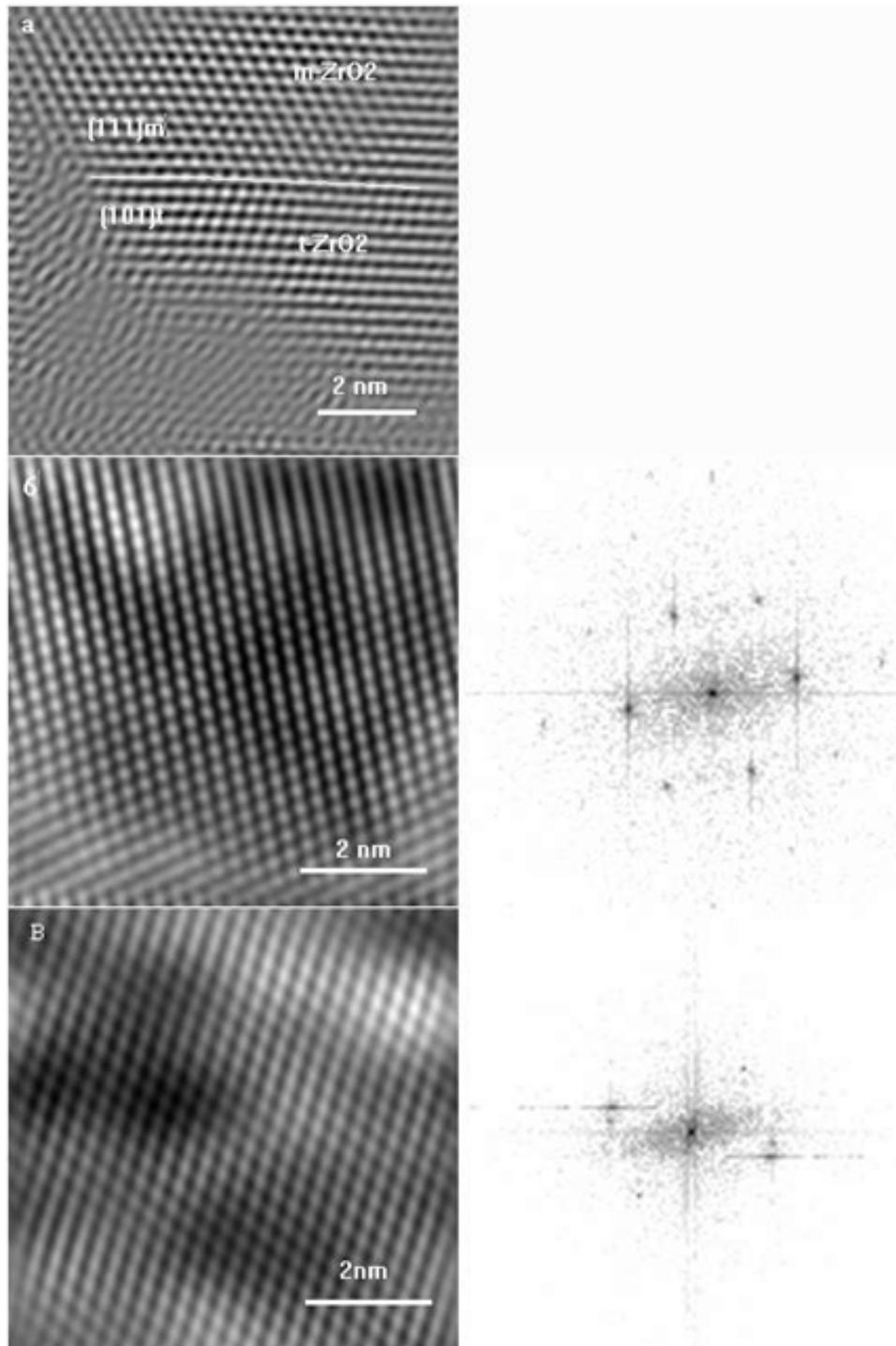


Рис. 2.14 HRTEM-анализ наночастицы Z3: *a*) – область частицы, содержащая две различные пространственные структуры (*t*- и *m*-фаз ZrO_2) с плавной границей раздела; *б*), *в*) – Фурье-преобразованные изображения и электронограммы для *t*- и *m*-фаз соответственно

Таким образом, прямым экспериментальным методом высокоразрешающей электронной микроскопии подтверждено существование

«структурного кентавра» в наночастице YSZ. Определено ориентационное соотношение сопрягаемых фаз: $(111)_m // (101)_t$.

2.4 Воздействие ультразвука на распределение элементов в наночастицах

Методом рентгенофазовой электронной спектроскопии (РФЭС) был исследован элементный состав поверхности сколов циркониевой керамики, изготовленной из плазмохимического нанопорошка $ZrO_2-5 \text{ мас.}\% Y_2O_3$ [69, 95]. Частицы порошка имели форму поликристаллических пластин (чешуйчатая морфология) со средним линейным размером 150 нм; средний размер кристаллитов такой пластине был 23 нм. Согласно данным электронно-зондового микроскопа, порошок содержал 74,13% Zr, 18,16% O, 4,28% Y, а также 3,43% примесного углерода.

Одноосное сухое прессование прессовок проводили при давлении прессования $P=50-200$ МПа с одновременным воздействием ультразвука мощностью $W=1-3$ кВт и без УЗ воздействия. Полученные прессовки спекали на воздухе при $T_{сп}=1650^\circ\text{C}$.

Анализ рентгеноэлектронных спектров свидетельствует, что на поверхности сколов керамик, кроме основных компонентов, присутствуют углерод и кислород. На поверхности образцов O-керамики углерод и кислород входят в состав углеводородов. Воздействие ультразвука при прессовании приводит к их разрушению (дегидратации) с образованием воды ($E_{св}(O1s)=533$ эВ), графитоподобного углерода ($E_{св}(C1s)=283$ эВ) и карбида циркония ($E_{св}(C1s)=282$ эВ). Соотношение концентраций иттрия и циркония (ат.%) немонотонно зависит от режима изготовления керамики (рис. 2.15). Содержание Y на поверхности сколов УЗ керамики вдвое больше, чем в исходном порошке и прессовках (рис. 2.15). Это может быть вызвано УЗ активацией состояния иттрия в твердом растворе диоксида циркония при прессовании порошка, что приводит к интенсификации высокотемпературной диффузии иттрия из объема зерна на поверхность в процессе спекания. При содержании иттрия менее 3 ат.% наблюдается образование гидроксида циркония ($E_{св}=184,3$ эВ). При большей концентрации иттрия в спектрах $Zr3d$ не наблюдается составляющих, соответствующих гидроксиду.

Размер зерна коррелировал с концентрацией иттрия: ее повышение соответствовало уменьшению размера зерна (рис. 2.15). Возможной причиной этого может быть формирование на границах зерна гидроксида иттрия, который, по мнению авторов [95, 96], может ограничивать рост зерна при кристаллизации.

Сегрегация примесного углерода (входящего в состав исходного порошка) в приповерхностном слое, вызванная механохимической активацией при ультразвуковом прессовании, в свою очередь, может вызвать изменения в фазовом составе приповерхностного слоя (в частности, образование карбида циркония, наблюдаемое методами РФЭС в керамике, скомпактированной при 3 кВт, 200 МПа). На изображении атомно-силовой микроскопии (АСМ) в режиме фазового контраста наблюдается появление интерфейсных областей шириной 4–6 нм с отличными от матрицы упругими свойствами (более высокой твердостью) в образцах, скомпактированных при 2 кВт – 150 МПа, 3 кВт – 100 и 200 МПа. Однако количество карбида циркония невелико (менее 5%), поскольку не идентифицируется методом рентгеновской дифракции.

В таблице 2.10, на рис. 2.16 представлены результаты электронно-зондового элементного микроанализа поверхности исследуемых образцов циркониевой керамики спеченной в вакууме после статического и УЗ-компактирования прессовок, проведенного на установке ЕРМА-1400 (Shimadzu Inc.).

Анализ этих результатов показывает, что элементный состав приповерхностных слоев керамических образцов имеет определенную зависимость от условий компактирования прессовок. Так, заметно изменяется концентрация углерода: она наибольшая в образцах « $U_{УЗВ}=25В$ » и наименьшая в « $U_{УЗВ}=50В$ ». Концентрация кислорода в образцах « $U_{УЗВ}=25В$ », напротив, наименьшая, что позволяет утверждать, что углерод входит в состав органических углеводородных примесей образцов, а не в сорбированные молекулы CO_2 . В приповерхностных слоях УЗ-керамики уменьшается концентрация железа и возрастает содержание иттрия по отношению к О-керамике.

Объяснить результаты указанных наблюдений возможно исходя из предположения, что определенные режимы УЗ-воздействия при компактировании прессовок влияют на коэффициенты миграции примесных элементов (активируют или пассивируют эти примеси), либо перераспределяют концентрации элементов в объеме прессовок [95].

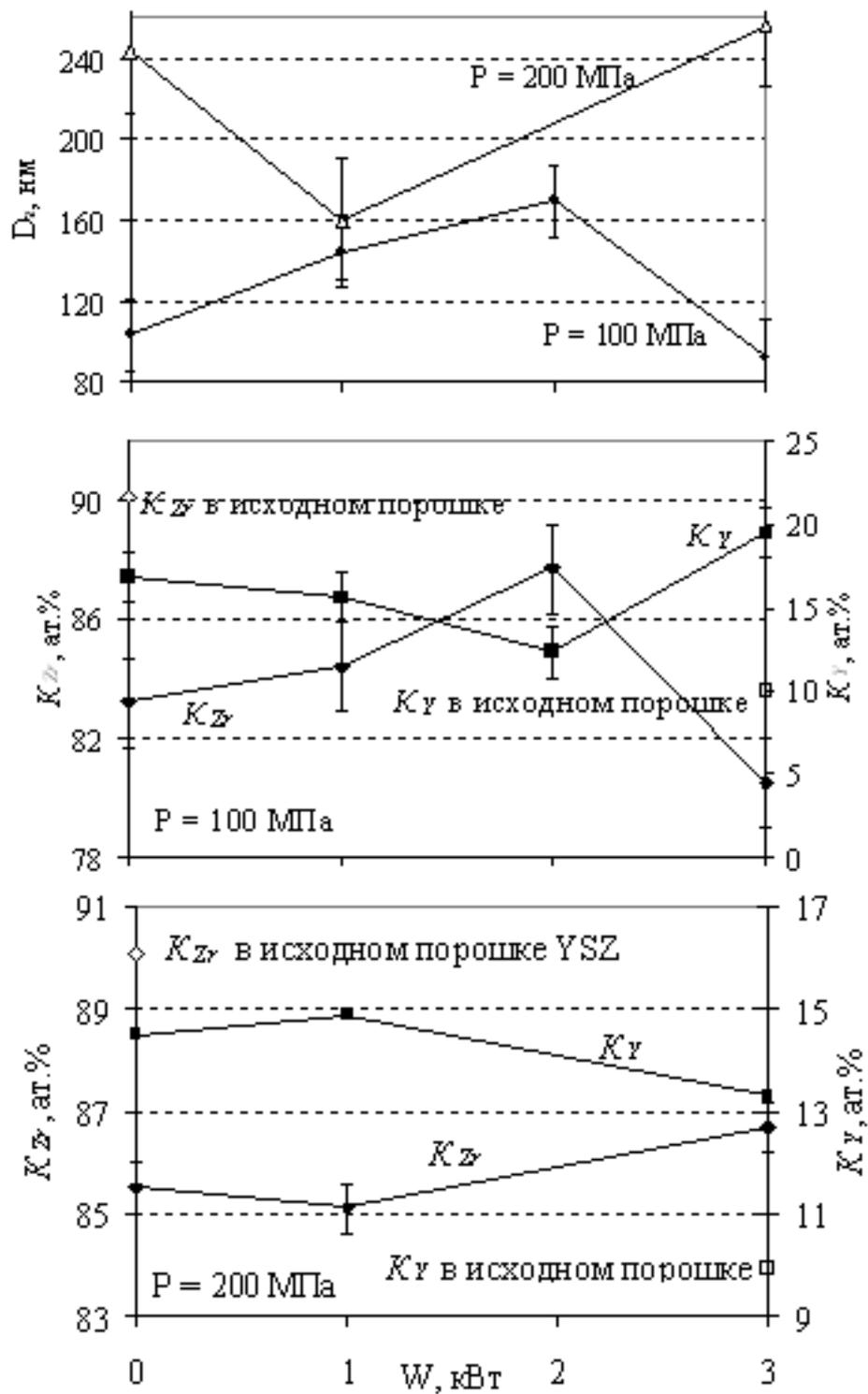


Рис. 2.15 Корреляция между средним размером зёрен в нанокерамике Y-ТЦП ($t=0,12$; $P=100$ и 200 МПа; $T_{ст}=1650^{\circ}\text{C}$) по данным АСМ (а) и относительными концентрациями иттрия и циркония (K_Y , K_{Zr}) на поверхности скла образцов по данным РФЭС (б – для $P=100$ МПа; в – для $P=200$ МПа)

Таблица 2.10

Содержание элементов в циркониевой керамике, спечённой в вакууме (%)

Элементы	Образцы циркониевой керамики			
	«U _{УЗВ} =0В»	«U _{УЗВ} =25В»	«U _{УЗВ} =50В»	«U _{УЗВ} =150В»
Zr	71,2	74,5	74,4	72,3
O	22,8	18,5	19,9	20,8
Y	3,8	4,4	4,3	4,8
C	1,5	2,1	1,4	1,9
Fe	0,5	0,3	0,0	0,0
Ti	0,1	0,0	0,0	0,1
Ca	0,1	0,1	0,0	0,1
Al	0,0	0,1	0,0	0,0
Сумма, %	100,0	100,0	100,0	100,0

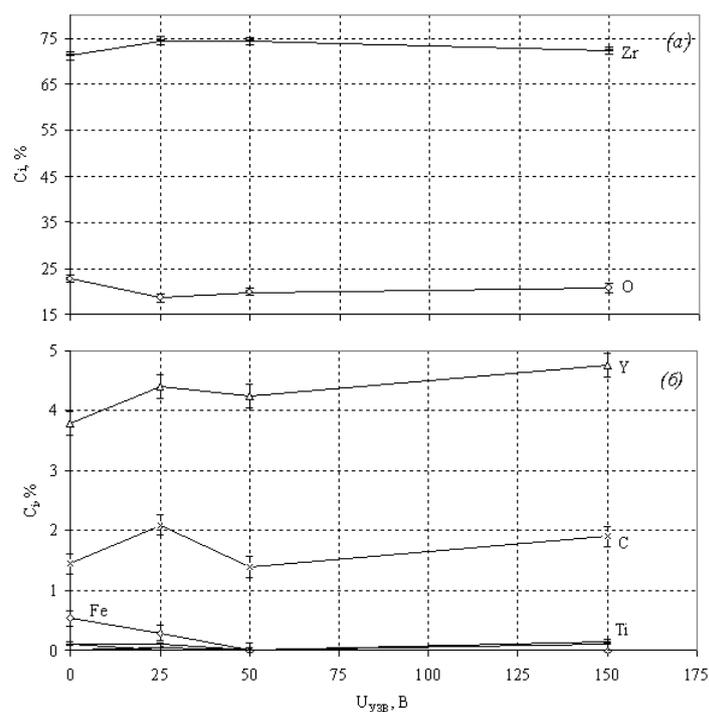


Рис. 2.16 Содержание основных и примесных элементов C_i в приповерхностных слоях образцов циркониевой УЗ-керамики, спечённой в вакууме (по данным электронно-зондового микроанализа)

При спекании это приводит к изменениям коэффициентов диффузии примесных и основных элементов, а в результате к сегрегации некоторых элементов на поверхности (например, углерода на поверхности УЗ-

керамики, прессовавшейся при $U_{УЗВ}=25В$), либо наоборот, к более равномерному их распределению в объеме керамики (железо не наблюдается на поверхности УЗ-образцов, прессовавшихся при $U_{УЗВ}=50В$ и $U_{УЗВ}=150В$). Соответственно, в приповерхностных слоях изменяется и концентрация основных элементов – циркония, кислорода, иттрия. Следует учитывать, что кислород может входить в состав оксидов или гидроксидов примесных элементов (железа, титана, алюминия, кальция) и реально мигрировать в таком состоянии по объему и на поверхности образцов. Менее вероятно влияние УЗ-воздействия при компактировании прессовок на диффузию циркония в процессе спекания керамики, поскольку его концентрация как основного элемента шихты практически постоянна во всем объеме.

Отметим корреляцию механических свойств исследуемых образцов с содержанием примесей на их поверхности: в УЗ-керамике « $U_{УЗВ}=25 В$ » наблюдались наименьшие значения плотности, твердости, трещиностойкости (подробно рассмотрено в главе 3) и наибольшее содержание на поверхности примесей (прежде всего, углерода), наименьшее содержание кислорода (рис. 2.16). Видимо, в приповерхностных слоях этого образца нарушена стехиометрия тетрагональной фазы ZrO_2 , стабилизированной оксидом иттрия. В УЗ-керамике « $U_{УЗВ}=50 В$ » ситуация обратная: минимальное содержание примесей на поверхности и наибольший уровень механических свойств, что свидетельствует о восстановлении стехиометрии состава ZrO_2 - 5вес% Y_2O_3 и нанокерамике.

Таким образом, из данных РФЭС о химическом составе поверхности сколов образцов нанокерамики наблюдается корреляционное поведение концентрации Zr , Y со средним размером зерна.

Было обнаружено существенное обеднение Zr (обогащение Y) поверхности зерна по сравнению с исходным порошком. Это позволяет заключить, что УЗ воздействие в процессе прессования активизирует состояние иттрия в твердом растворе с диоксидом циркония, что приводит к интенсификации внутризеренной диффузии элементов при спекании керамики.

Наблюдается корреляция механических свойств нанокерамики и содержания примесей на поверхности.

Значения плотности, твердости и трещиностойкости определяются содержанием примесей углерода и кислорода на поверхности, которые, в свою очередь, определяются условиями компактирования прессовок. Установлено, что существует взаимосвязь содержания примесей кислорода (O) и углерода (C) в поверхностных слоях нанокерамики с режимами компактирования, механическими свойствами и нарушением стехиометрии тетрагональной фазы.

Глава 3. Влияние ультразвукового воздействия при компактировании порошков на свойства спеченных керамик

В настоящее время весьма успешно разрабатываются методы изготовления конструкционной и технической керамики конструкционной и функциональной керамики. Актуальность проблемы связана с уникальностью свойств керамических материалов, состоящих из зерен порядка 10–1 нм, которые занимают промежуточное положение между молекулами и массивным материалом. Это обуславливает их высокие физические, механические и термодинамические свойства, которые приводят к созданию нового поколения материалов во всех отраслях машиностроения. Для производства нанокерамики применяются нанопорошки соответствующих составов.

Проблема компактирования керамических нанопорошков заключается в обеспечении равномерной плотности прессовок сложной формы из пылевидных частиц, склонных к агломерированию, и в сохранении наноструктуры прессовки, способствующей формированию нанозерен при спекании керамики. Поскольку керамические нанопорошки имеют низкую насыпную плотность, высокое внутреннее межчастичное трение, то важно обеспечить равномерную плотность и минимальное внутреннее напряжение в прессовках заданной геометрии.

Для решения указанных проблем разработан метод сухого (без применения пластификаторов) компактирование нанопорошков различных керамических составов, основанный на УЗ воздействии различной мощности на порошок в процессе его одноосного прессования [13, 14, 90, 97]. В зависимости от амплитуды УЗВ и давления статической подпрессовки возможно равномерное уплотнение порошкового тела, когда колебательное смещение частиц не превышает их размер, а также уменьшается межчастичное и пристенное трение [97]. Установлено, что УЗВ структурирует порошковое тело, переводя его из среды, состоящей из дискретных частиц, в колеблющийся континуум, имеющий более высокий модуль объемной упругости. Объем области такого упругого колеблющегося континуума обратно пропорционален коэффициенту затухания звука в порошке. На начальной стадии прессования, когда нанопорошок является газодисперсной средой, модуль объемной упругости порошкового тела существенно зависит от мощности (W) УЗВ. При дальнейшем уплотнении нанопорошка до состояния порошкового тела модуль объемной упругости практически не зависит от W УЗВ. В работе [13] установлено, что уплотнение нанопорошка под действием УЗ колебаний оптимальной интенсивности более эффективно, чем в случае

статического прессования в следствие снижения межчастичного и пристенного трения, а также, что сухое прессование нанопорошков под действием мощного ультразвука способствует формированию наноструктуры при спекании керамики с максимумом распределения зерен и субзерен 50–100 нм.

3.1 Разработка ультразвуковых пресс-форм для сухого прессования нанопорошков

В порошковой технологии ультразвук применяется достаточно широко для контроля состояния порошков, прессовок и изделий; получения порошков УЗ-распылением расплавов; кавитационной УЗ-активации химических реакций и структурно-фазовых переходов; для изготовления шликерных масс; диспергирования порошков в жидких суспензиях; очистки порошков и финишной обработки изделий [22, 79, 98–100].

Указанные процессы реализуются с применением промышленно выпускаемого ультразвукового оборудования (генераторов, преобразователей, концентраторов) и соответствующей оснастки (УЗ-ванн, УЗ-инструмента, распылителей и т.п.) [23, 101, 102].

Менее распространена технология УЗ-прессования порошков [103] вследствие неизбежного затухания ультразвука в порошковом теле (особенно в сухом состоянии), технической сложности контролируемого подведения ультразвука заданной мощности и частоты к прессуемому порошку через пресс-форму, находящуюся под высокими нагрузками от усилия прессования.

В [102] показано, что при формировании порошковых изделий с увеличением амплитуды колебаний технологической оснастки, с помощью которой осуществляется прессование, снижается величина статического давления, необходимого для компактирования изделия. Также эмпирически определено [104], что имеется резонансная частота вибрирования по отношению к компактируемой массе порошка и вибрирующей системе в целом. В работах [105] показано, что с уменьшением размера частиц необходимо повышать частоту вибрирования, а для порошков с непластичными частицами следует также применять большие частоты, но с меньшими амплитудами вибрирования.

В указанных работах исследовалось вибрационное компактирование традиционных порошков микронных размеров на основе эмпирических подходов, в результате чего были сформулированы приведённые рекомендации общего характера.

Таким образом, применение нанопорошков в современной порошко-

вой технологии, с одной стороны, поставило ряд специфических технологических проблем, а с другой – предоставило возможности использования размерного фактора (субмикронных размеров частиц) в процессах распространения мощного ультразвука в порошковой среде переменной плотности.

В этой связи была разработана специальная УЗ-оснастка для сухого прессования керамических нанопорошков под УЗ-воздействием [14, 102, 106] и исследовались особенности процесса компактирования нанопорошков под действием мощного ультразвука.

Известны несколько способов подведения УЗ-колебаний по отношению к направлению усилия статического прессования порошков: радиальный, продольный и тангенциальный [107–109]. Были сконструированы пресс-формы для реализации первых двух способов, как наиболее технологичных.

3.1.1 Конструкции ультразвуковых пресс-форм с радиально-подведёнными колебаниями

Для конструирования пресс-форм с радиальным подведением УЗ-колебаний (УЗК) вибрирующая акустическая система рассчитывалась по известным методикам [76, 110, 111] с учетом геометрии изделия и акустических свойств материалов пресс-формы.

В результате разработана пресс-форма и технологическая оснастка для формования образцов из оксидных нанопорошков в акустическом поле, представляющая собой стальную цилиндрическую пресс-форму, к матрице которой через экспоненциальный трансформатор скорости звука в радиальном направлении подводили УЗК от магнитострикционного преобразователя, а вдоль вертикальной оси прикладывалось статическое давление прессования P (рис. 3.1).

Для прессования изделий цилиндрической формы с малым фактором формы $t=h/R_p=3/25=0,12$ была разработана и изготовлена УЗ-пресс-форма с возможностью подсоединения двух магнитострикционных преобразователей (рис. 3. 2)

УЗ-колебания подводятся к прессовке (6) через матрицу-волновод (1) от двух магнитострикционных преобразователей ПМС-15 (2). Частота УЗ-колебаний определяется собственной резонансной частотой всей акустической системы и в зависимости от геометрии матрицы находится в интервале 20–24 кГц. Амплитуду колебаний внутренней стенки матрицы в пределах от 2 до 20 мкм задавали выходным напряжением $U_{УЗВ}$ УЗ-генератора УЗГ-6,3 (3). Одновременно с УЗ-воздействием пуансонами (4) проводилось прессование давлением P от гидравлического

пресса WK-18 (5), имеющего максимальное усилие 1000 кН. Мощность и амплитуда УЗ-колебаний, воздействующих на порошок, задавалась электрической мощностью W УЗ-генератора.

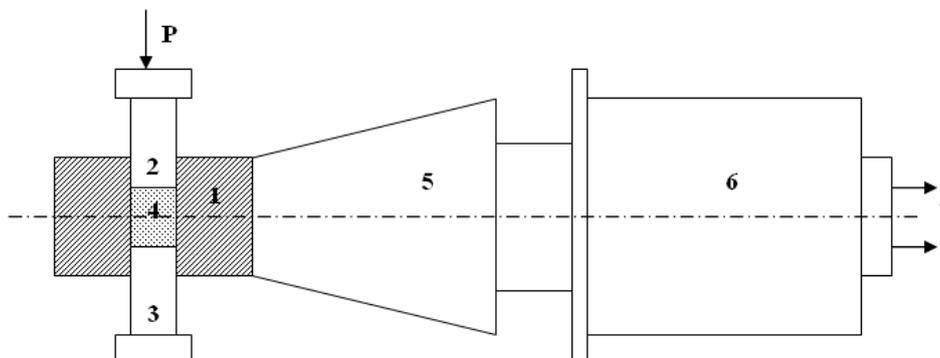


Рис. 3.1 Ультразвуковая пресс-форма с радиальным подведением колебаний: 1 – матрица, 2 – пуансон, 3 – пята, 4 – прессуемый порошок, 5 – экспоненциальный УЗ-концентратор; 6 – магнитострикционный преобразователь, 7 – подсоединение УЗ-генератора

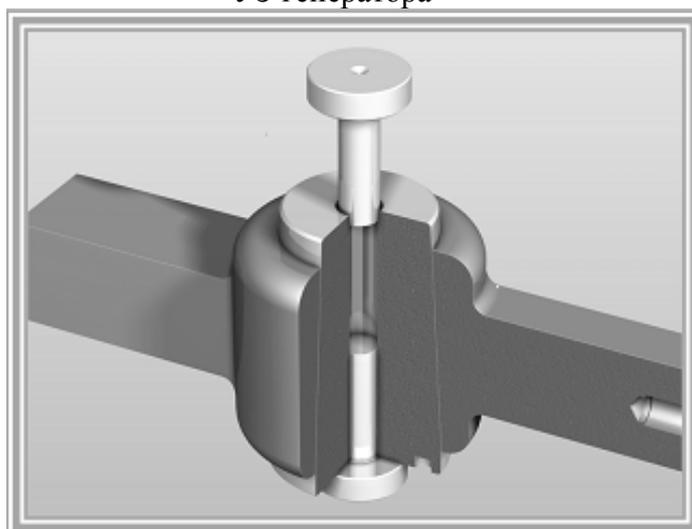


Рис. 3.2. Пресс-форма с радиальным подведением УЗ-колебаний к матрице-волноводу от двух магнитострикционных преобразователей

3.1.2 Конструкции ультразвуковых пресс-форм с продольно-подведёнными колебаниями

Проведенный патентный и библиографический поиск показал актуальность разработки эффективных конструкций пресс-форм, в которых может осуществляться статическая подпрессовка порошков совместно с УЗ-колебаниями, подводимыми параллельно оси прессования для снижения межчастичного и пристенного трения и формирования равномерно-

плотной и высокоплотной прессовки. Связано это с изменением резонансной частоты всей колебательной системы вследствие увеличения пассивной нагрузки в виде прессового оборудования через прессующий пуансон.

Поэтому предпринимались попытки подводить УЗ-колебания к матрице в радиальном направлении, преобразуя их в колебания с продольной составляющей за счет акустической интерференции в пресс-форме с особой геометрией. В работе [112] разработана конструкция такой пресс-формы, содержащей матрицу, пуансоны и излучатель УЗ-колебаний. Матрица состояла из диска, стержня и общей для диска и стержня области, причем от излучателя УЗ-колебаний в диске распространялись преимущественно радиальные колебания, в стержне – продольные, а в центральной общей для диска и стержня области, которая являлась зоной компактирования порошка – сложное сочетание обоих типов колебаний. В зоне компактирования порошка амплитуда продольных колебаний матрицы составляла 0,8–1,2 мкм, а амплитуда радиальных колебаний не превышала 2,4 мкм, в результате чего достигалось повышение плотности изделия только на 5–6%. Поэтому такая конструкция УЗ-пресс-формы малоэффективна по своему вибровоздействию.

Была разработана УЗ-пресс-форма, в которой радиально-подведенные колебания эффективно трансформируются в продольные [113].

Отличительной особенностью является конструкция матрицы, выполненной в виде двухстержневой системы волноводов (рис. 3.3).

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

$$L = n \cdot l / 2 \quad (3.1)$$

В этом случае на торцах стержней находятся пучности колебаний, а в точке пересечения осей стержней – узел колебаний; при интерференции волн в каждой точке зоны пересечения стержней результирующая амплитуда УЗ-колебаний A выражается соотношением [114]:

$$A = (A_1^2 + A_2^2 + 2A_1A_2\cos\varphi)^{1/2}, \quad (3.2)$$

где A_1, A_2 – амплитуды УЗ-колебаний в стержнях 1 и 2; φ – разность фаз УЗК.

Зона прессования находится в области, возможно более близкой к пучности колебаний стержня 1, который выполняет роль матрицы пресс-формы, куда засыпается порошок и подводятся пуансоны (рис. 3.3). К торцам горизонтального стержня 2 подсоединяются один или два УЗ-преобразователя.

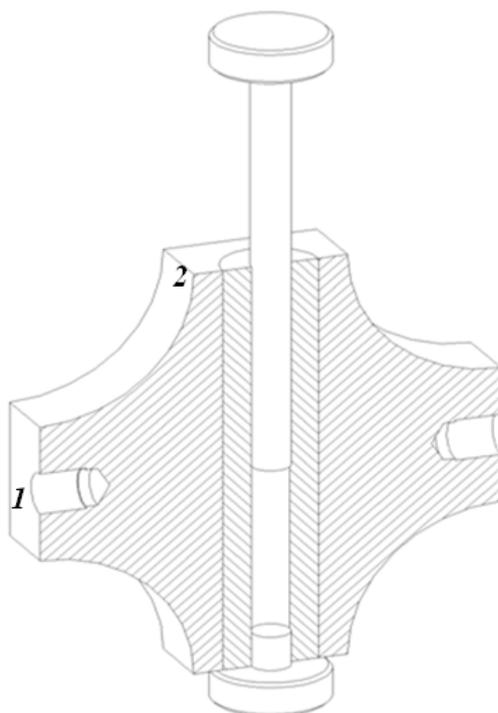


Рис. 3.3. УЗ-прессформа с преобразованием УЗ-колебаний, подведённых радиально относительно оси прессования в продольные УЗ-колебания: 1 – первый акустический стержень-волновод; 2 – второй акустический стержень-волновод

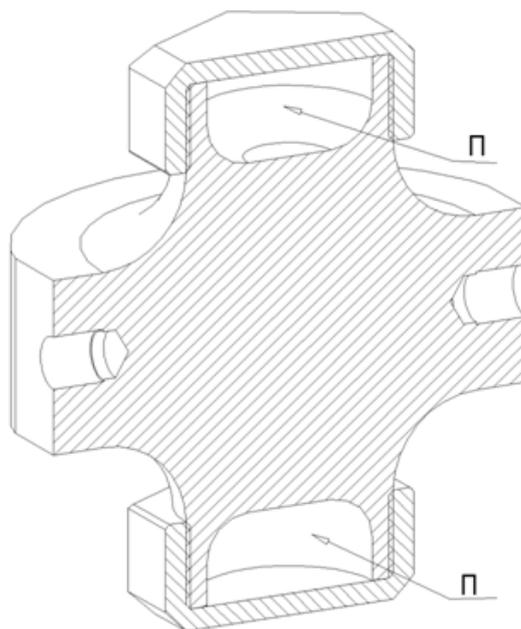


Рис. 3.4. УЗ-оснастка для активации и диспергирования сухих порошков в полости П акустического стержня

Таким образом, УЗ-колебания, подведенные к стержню 2 (радиально относительно оси прессования), трансформируются в колебания стержня 1, продольные оси прессования.

Этот принцип использовался в УЗ-оснастке для исследования эффектов активации, дезагломерирования (диспергирования) сухих порошков насыпной плотности в полости одного из акустических стержней П (рис. 3.4).

3.2. Распространение ультразвука в среде нанопорошков переменной плотности

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

Рассмотрим процесс воздействия ультразвука на прессуемый сухой нанопорошок.

Зависимость скорости звука в порошковом теле C от давления прессования P в случае упругого контакта частиц имеет вид [115]:

$$C^2 = \left[\frac{3}{4} \pi \cdot P(1 - \nu_0^2) \right]^{1/3} \frac{E_0^{2/3} (1 - \nu) \rho^{n-5/3}}{(1 + \nu)(1 - 2\nu) \rho_0} \quad (3.3)$$

Здесь

$$n = \frac{\ln \frac{\beta E}{E_0}}{\ln \rho} \quad (3.4)$$

$$E(P) = \Delta P \frac{h}{\Delta h} \quad (3.5)$$

$$\beta = \frac{2x}{d} = \sqrt[3]{\frac{3\pi P(1 - \nu_0^2)}{4E_0 \rho^2}} \quad (3.6)$$

$$\nu = \nu_0 \rho \quad (3.7)$$

В (3.3)–(3.7) ν_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; ρ_0 – плотность материала частиц НП; $\rho = \rho / \rho_0$ – относительная плотность прессуемого порошка; ρ – его текущая плотность; Δh – уменьшение высоты прессовки h при соответствующем повышении давления прессования ΔP , x – средний радиус площадки упругого контакта двух частиц НП диаметром d .

Основные параметры УЗ-воздействия на нанопорошок определяются из известных соотношений [114, 116]:

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

$$v = \omega k = 2\pi \zeta k, \quad (3.8)$$

амплитуда звукового давления на частицы порошка:

$$p = v \rho C; \quad (3.9)$$

интенсивность (удельная мощность) УЗК:

$$I = \frac{\rho \cdot C (\omega \cdot x)^2}{2} = \frac{p v}{2}; \quad (3.10)$$

акустическое сопротивление порошка:

$$z = \rho C; \quad (3.11)$$

коэффициент затухания УЗ-колебаний в порошке:

$$\alpha = \frac{\pi k \zeta}{C} \quad (3.12)$$

$$K = \frac{E}{3(1-2\nu)}. \quad (3.13)$$

В (3.8–3.13) k – колебательное смещение частиц нанопорошка, k – коэффициент внутреннего трения, K – модуль объемной упругости (всестороннего сжатия) порошкового тела.

Акустические течения в нанопорошке отсутствуют, когда колебательное смещение наночастиц порошка под воздействием ультразвука k не превышает их средний размер d :

$$|k| \leq d \quad (3.14)$$

В этом случае, согласно (3.8), при $\zeta=20$ кГц колебательная скорость частиц нанопорошка дисперсностью $d=100$ нм не превышает величины $v = 2\pi \zeta k = 2\pi d = 1,26 \cdot 10^{-2} \text{ м/с}$.

Критическая интенсивность УЗК, до которой в порошке отсутствуют акустические течения и выполняется условие (3.14), определяется из (3.10):

$$I_c = \frac{\rho \cdot C (\omega \cdot d)^2}{2} \quad (3.15)$$

В (3.3–3.15) модуль Юнга E и скорость звука C , плотность $\rho(P)$ в нанопорошке зависят от дисперсности порошка и давления прессования P [5, 71].

Таким образом, в процессе прессования порошка под УЗ-воздействием скорость звука C и связанные с ней параметры p , I , z , α , K сложным образом зависят от d и P , т.е. дисперсность прессуемого порошка существенно влияет на абсолютные значения указанных параметров (рис. 3.5, рис. 3.6) [117]. Так, 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 по-

сле 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 рис. 3.5.

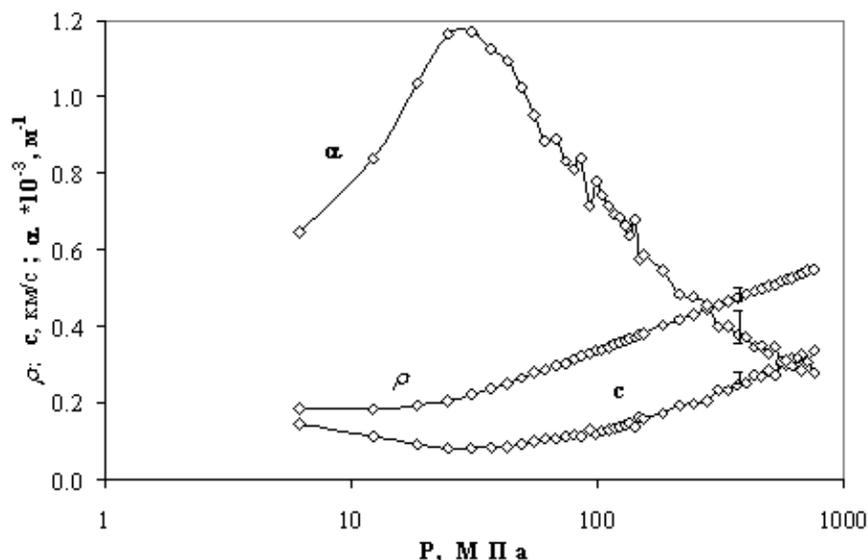


Рис. 3.5. Зависимости скорости звука $C(P)$, затухания ультразвука $\alpha(P)$, относительной плотности в случае УЗ-прессования YSZ=1 кВТ)

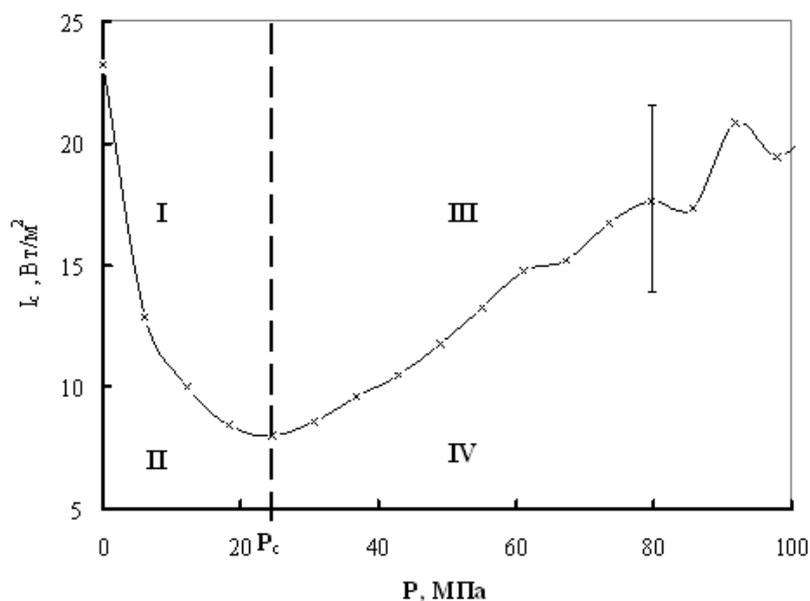


Рис.3.6 Критическая интенсивность УЗ-колебаний $I_c(P)$ в нанопорошке YSZ

На рисунке 3.6 представлена зависимость критической интенсивности $I_c(P)$ для прессуемого нанопорошка. При $P < P_c$ в случае УЗ-воздействия высокой интенсивности $I > I_c$ (область I на рис. 3.6) происходит эффективное поглощение ультразвука в порошковом теле

(рис. 3.5) и диссипация звуковой энергии приводит к разрушению агломератов, повышению дисперсности порошка с изменением морфологии частиц и с их механоактивацией. Этому также способствует массоперенос частиц нанопорошка, происходящий благодаря возникновению акустических течений.

При воздействии УЗК малой интенсивности $I < I_c$ (область II на рис. 3.6) акустические течения отсутствуют, и в условиях снижения сил межчастичного и пристенного трения происходит равномерная взаимная укладка частиц нанопорошка в прессовке.

После мощного УЗ-воздействия на нанопорошок при дальнейшем прессовании ($P > P_c$, $I > I_c$, область III на рис. 3.6) экспериментально наблюдалось более заметное уменьшение упругого последействия

Одноосное прессование проводилось в стальной цилиндрической пресс-форме, к матрице которой в радиальном направлении подводились УЗ-колебания (рис. 3.1). Частота УЗК составляла 21,5 кГц. Амплитуду $A_{узк}$ и интенсивность УЗ-воздействия на прессуемый порошок задавали изменяя выходное напряжение $U_{узв}$ от 12 до 150 В (и соответственно, выходную электрическую мощность УЗ-генератора W в диапазоне от 0,25 до 3 кВт) (табл. 3.1). Коэффициент использования электрической мощности в применяемой акустической оснастке составлял около 30%. В случае обычного статического одноосного одностороннего прессования $W=0$.

Таблица 3.1

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 повышалось до значения 744 МПа. Внутренний диаметр матрицы составлял $D=10$ мм, масса навесок нанопорошка $M=0,65$ г.

3.3. Влияние УЗ-компактирования нанопорошка состава ZrO_2 -5вес% Y_2O_3 на микроструктуру циркониевой керамики

Опишем результаты исследований влияния УЗ-компактирования нанопорошка состава ZrO_2 -5вес% Y_2O_3 на микроструктуру циркониевой керамики [97, 106, 118, 119].

Исходными нанопорошками являлись нанокристаллические нанопорошки состава ZrO_2 -5вес% Y_2O_3 (YSZ), изготовленные на Сибирском химическом комбинате методом плазмохимического синтеза из коллоидного азотнокислого раствора. Частицы синтезированного порошка имели форму поликристаллических пленок (чешуйчатую морфологию) со средним линейным размером 150 нм; размер кристаллита в такой пленке-чешуйке составлял 23 нм. Прессуемый порошок представлял собой смесь частиц указанной морфологии и их агломератов. 80% фракционного состава представляли частицы и агломераты размером 0,1–2 мкм. Удельная поверхность порошка определялась стандартным методом БЭТ [82, 83, 97, 120] и составляла $7 \text{ м}^2/\text{г}$. Нанопорошок состоял из 80% тетрагональной (*t*) и 20% моноклинной (*m*) фазы ZrO_2 ; кубической (*c*) фазы не наблюдалось.

Элементный состав исследуемого нанопорошка определялся методом электронно-зондового микроанализа на установке EPMA-1400 (Shimadzu Inc.). Ускоряющее напряжение зондирующего электронного пучка составляло 15 кВ, сила тока – 0,15 мкА, диаметр пучка – 50 мкм. Для анализа элементов с различными длинами волн характеристического рентгеновского излучения в качестве кристаллов-анализаторов использовались LiF(200), пентаэритритол – PET(001), фталевокислый рубидий (Rubidium Acid Phtalate) – RAP(001), стеарат свинца – PBST. По данным EPMA, нанопорошок состоял из 74.13% Zr, 18.16% O, 4.28% Y, присутствовало 3.43% примесного углерода (итого 100%).

УЗ-прессование порошка проводилось по методикам, описанным в [13, 14, 97, 118]. Прессовались образцы с различным фактором формы: $t=h/R_p=3/5=0,6$ и $t=3/25=0,12$. Исследовались образцы нанокерамики, спеченные из прессовок, скомпактированных обычным одноосным статическим прессованием (условно будем называть эти образцы O-прессовки и O-керамика) и под воздействием мощного ультразвука (соответственно, УЗ-прессовки и УЗ-керамика). Спекание проводилось на воздухе при температурах $T_{\text{сп}}$ 1450 °С, 1550 °С, 1650 °С и 1690 °С в течение 1 часа.

В исследованных условиях изготовления практически все образцы спеченной керамики представляли собой поликристаллический диоксид циркония тетрагональной фазы, стабилизированный иттрием (Y-ТЦП).

Проанализируем особенности и закономерности полученных результатов.

Обобщенные результаты экспериментальных исследований представлены в таблицах 3.2, 3.3 [14].

Обозначения в таблицах 3.2 и 3.3:

$t=0,12$ – параметр формы прессовок диаметром 50 мм;

$t=0,6$ – параметр формы прессовок диаметром 10 мм;
 P – давление прессования; W – мощность УЗВ при компактировании;
 ρ_p, ρ_k – относительная плотность прессовок и керамики в долях единицы;
 $\sigma h/\sigma D$ – отношение усадки по высоте к усадке по диаметру после спекания;
 K_{1c} – трещиностойкость керамики, рассчитанная по формуле Ниихары (3.16);
 H_v – микротвёрдость керамики по Виккерсу, рассчитанная по формуле (3.18);
 $\sigma_{изг}$ – изгибная прочность спечённой керамики;
 D_3 – средний размер зёрен спечённой керамики;
 ΔD_3 – величина дисперсии распределения зёрен спечённой керамики по размерам;
 c/a – степень тетрагональности элементарной кристаллической ячейки спечённой керамики;
 V_y – объём элементарной кристаллической ячейки спечённой керамики;
 $d_{ОКР}$ – размер областей когерентного рассеяния кристаллической структуры спечённой керамики;
 σ/E – величина относительных микронапряжений областей когерентного рассеяния;
 $\Delta d_{ОКР}$ – изменение размеров кристаллита (ОКР), находящегося под действием микронапряжений ($\Delta d_{ОКР} = d_{ОКР} \cdot \sigma/E$)
 Ориентация подведённых УЗ-колебаний при ультразвуковом компактировании: “ \updownarrow ” – УЗК мощностью W_- подведены параллельно оси прессования; “ \leftrightarrow ” – УЗК мощностью W_+ подведены перпендикулярно оси прессования.

Таблица 3.2.

Свойства прессовок нанопорошков YSZ ($t=0,12$) и спечённой из них керамики [152, 121, 160]

Температура спекания $T_{сп} = 1650^\circ\text{C}$				
Режимы прессования	Характеристики качества	Параметры прочности	Микро-структура	Параметры кристаллической структуры ($C_t = 100\%$)

P, МПа	W, кВт	ρ_n	ρ_k	σ_h/σ_D	$H_v, \Gamma П а$	$K_{1c}, \text{МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$	$\sigma_{изг}, \text{МПа}$	$D_3, \text{мкм}$	ΔD_3	c/a	$V_{г3}, \text{Å}^3$	$d_{OKP}, \text{нм}$	σ/E	$\Delta d_{OKP}, \text{нм}$
50	0	0.278	0.801	0.917	5.5	6.1	325.2	0.479	2.86	1.0151	134.35	94.3	0.00065	0.061
50	1	0.277	0.831	0.940	6.0	6.0	352.0	0.406	2.77	1.0147	134.26	66.5	0.00101	0.067
50	2	0.278	0.801	0.932	6.7	6.2	349.2	0.415	6.81	1.0148	134.21	71.8	0.00089	0.064
50	3	0.283	0.789	0.890	5.5	6.6	312.2	0.381	8.40	1.0146	134.31	65.0	0.00103	0.067
100	0	0.342	0.828	0.947	5.4	5.4	247.6	0.412	3.79	1.0145	134.04	62.3	0.00100	0.062
100	1	0.341	0.867	0.878	8.8	6.0	170.9	0.411	2.16	1.0149	134.21	75.6	0.00087	0.065
100	2	0.345	0.858	0.905	7.1	6.2	258.4	0.418	2.25	1.0144	134.01	69.1	0.00093	0.064
100	3	0.347	0.850	0.882	6.7	7.6	347.0	0.364	1.78	1.0148	134.01	100.9	0.00042	0.042
150	0	0.384	0.867	0.830	9.0	5.6	452.4	0.392	3.14	1.0148	134.33	85.9	0.00068	0.058
150	1	0.385	0.883	0.835	8.7	6.0	393.1	0.332	6.93	1.0149	134.19	80.8	0.00078	0.063
150	2	0.389	0.867	0.839	7.0	6.2	299.9	0.389	2.29	1.0145	134.13	64.8	0.00099	0.064
150	3	0.388	0.873	0.820	8.2	5.1	371.0	0.319	1.95	1.0149	134.25	76.5	0.00082	0.063
200	0	0.434	0.856	0.642	8.1	5.2	362.0	0.348	17.62	1.0150	134.18	69.5	0.00090	0.062
200	1	0.432	0.873	0.710	9.2	4.8	422.3	0.482	8.57	1.0150	134.41	76.9	0.00082	0.063
200	3	0.415	0.859	1.138	8.9	6.6	259.6	0.457	2.696	1.0150	134.22	78.8	0.00077	0.061
Температура спекания $T_{сп} = 1690^\circ\text{C}$														
50	0	0.278	0.881	0.948	8.1	5.3	375.4	0.572	1.84	1.0151	134.16	55.2	0.00120	0.066
50	1	0.277	0.898	0.964	8.2	5.7	397.8	0.568	1.00	1.0153	134.06	103.8	0.00063	0.066
50	2	0.278	0.894	0.962	8.3	6.1	320.6	0.522	3.98	1.0146	133.96	79.1	0.00084	0.067
50	3	0.283	0.854	0.915	7.1	6.8	317.4	0.506	3.28	1.0142	133.72	38.7	0.00167	0.065
100	0	0.342	0.911	0.936	8.7	5.8	305.1	0.574	2.29	1.0154	134.06	70.5	0.00095	0.067
100	1	0.341	0.918	0.933	8.6	5.6	467.8	0.564	3.48	1.0152	134.09	84.3	0.00075	0.063
100	2	0.345	0.908	0.906	8.8	5.4	493.9	0.544	0.84	1.0151	134.41	67.4	0.00100	0.067
100	3	0.347	0.905	0.906	8.5	5.6	441.0	0.545	2.48	1.0153	134.22	72.5	0.00090	0.065
150	0	0.384	0.920	0.895	9.3	5.7	433.8	0.591	1.48	1.0155	134.15	83.6	0.00077	0.065
150	1	0.385	0.930	0.930	9.4	6.0	425.9	0.564	5.07	1.0150	133.91	88.9	0.00072	0.064
150	2	0.389	0.909	0.866	9.0	6.4	404.0	0.541	3.42	1.0150	134.16	70.7	0.00091	0.064
150	3	0.388	0.922	0.904	9.1	5.6	301.8	0.447	1.81	1.0145	133.92	50.3	0.00130	0.066

Таблица 3.3.

Свойства прессовок нанопорошка YSZ ($t=0,6$) и спечённой из них керамики

Ориентация	Режимы изготовления и характеристики качества								Параметры кристаллической структуры					
	P, МПа	W, кВт	ρ_n	T _{сп} , °C	ρ_k	dH/dD	H _v , ГПа	K _{1с} , МПа М ^{0.5}	C _т , %	c/a	V _к , Å ³	d _{ОКР} , нм	σ/E	$\Delta d_{ОКР}$, нм
↔	248	0	0.423	1450	0.756	0.735	-	-	100	1.0150	134.95	104.7	0.0014	0.151
↔	248	0.5	0.423	1450	0.764	0.763	-	-	100	1.0153	134.99	158.6	0.0014	0.229
↔	248	1	0.429	1450	0.759	0.777	-	-	100	1.0155	135.27	132.1	0.0013	0.178
↔	248	1.5	0.424	1450	0.766	0.801	-	-	100	1.0151	134.84	72.1	0.0003	0.019
↔	248	2	0.428	1450	0.770	0.783	-	-	100	1.0149	135.19	90.7	0.0007	0.065
↔	744	0	0.539	1450	0.848	0.790	9.2	-	100	1.0137	133.84	36.9	0.0006	0.022
↔	744	0.5	0.534	1450	0.834	0.733	9.1	6.0	99	1.0148	134.73	97.4	0.0011	0.107
↔	744	1	0.544	1450	0.821	0.631	8.7	-	100	1.0151	134.93	134.5	0.0012	0.167
↔	744	1.5	0.542	1450	0.833	0.727	-	-	98	1.0142	134.81	99.0	0.0009	0.085
↔	744	2	0.538	1450	0.816	0.595	-	-	100	1.0152	135.12	85.5	0.0006	0.055
↔	248	0	0.422	1550	0.856	0.829	-	-	97	1.0152	134.51	63.4	0.0008	0.048
↔	248	0.5	0.412	1550	0.764	0.903	-	-	100	1.0159	135.26	84.0	0.0014	0.114
↔	248	1	0.428	1550	0.856	0.822	-	-	95	1.0158	135.14	75.3	0.0006	0.045
↔	248	1.5	0.427	1550	0.839	0.769	-	-	99	1.0143	134.60	81.3	0.0005	0.041
↔	248	2	0.420	1550	0.857	0.855	9.9	-	100	1.0137	135.06	-	-	-
↔	744	0	0.533	1550	0.897	0.753	9.8	-	100	1.0158	134.82	93.1	0.0005	0.044
↔	744	0.5	0.542	1550	0.900	0.759	-	-	100	1.0156	134.28	68.6	0.0010	0.071
↔	744	1	0.547	1550	0.900	0.715	10.8	5.3	100	1.0151	134.86	70.7	0.0003	0.024
↔	744	1.5	0.538	1550	0.900	0.779	-	-	100	1.0154	134.73	95.9	0.0012	0.115
↔	744	2	0.537	1550	0.893	0.699	-	-	98	1.0155	134.71	70.0	0.0009	0.060
↔	248	0	0.422	1650	0.903	0.798	11.6	-	100	1.0161	135.06	77.0	0.0007	0.050
↔	248	0.5	0.411	1650	0.908	0.898	13.5	5.4	100	1.0162	134.69	59.4	0.0008	0.045
↔	248	1	0.428	1650	0.897	0.760	12.8	-	95	1.0152	134.32	54.3	0.0011	0.057
↔	248	1.5	0.420	1650	0.890	0.787	14.6	-	98	1.0154	134.24	68.8	0.0007	0.046
↔	248	2	0.424	1650	0.915	0.822	12.6	-	89	1.0158	134.80	63.9	0.0009	0.054
↔	749	0	0.539	1650	0.867	0.713	10.6	-	100	1.0155	133.21	33.5	0.0018	0.062
↔	749	0.5	0.537	1650	0.874	0.733	11.8	-	100	1.0156	134.47	74.0	0.0004	0.032
↔	749	1	0.537	1650	0.879	0.718	11.4	-	99	1.0162	135.03	88.6	0.0004	0.038
↔	749	1.5	0.540	1650	0.884	0.752	11.3	-	100	1.0162	135.10	72.7	0.0008	0.060
↔	749	2	0.538	1650	0.877	0.737	10.9	-	98	1.0164	134.98	89.8	0.0003	0.025
↑↓	248	0	0.420	1650	0.933	0.921	-	-	-	-	-	-	-	-
↑↓	248	0.5	0.423	1650	0.928	0.891	-	-	-	-	-	-	-	-
↑↓	248	2	0.431	1650	0.910	0.785	11.2	-	-	-	-	-	-	-
↑↓	375	0	0.469	1650	0.928	0.813	11.0	-	97	1.0157	134.39	63.8	0.0010	0.066
↑↓	375	2	0.479	1650	0.887	0.714	12.0	-	97	1.0156	134.86	59.5	0.0009	0.055
↑↓	624	0	0.523	1650	0.903	0.822	9.5	-	92	1.0155	134.96	86.4	0.0003	0.027
↑↓	624	2	0.541	1650	0.856	0.678	7.8	-	99	1.0160	134.57	104.4	0.0014	0.144

↕	744	0	0.543	1650	0.885	0.613	10.6	12	92	1.0156	134.94	55.6	0.0010	0.054
↕	744	0.5	0.548	1650	0.903	0.711	11.8	12.5	99	1.0159	134.66	103.0	0.0010	0.103
↕	744	1	0.549	1650	0.928	0.734	11.6	17.0	-	-	-	-	-	-
↕	744	1.5	0.551	1650	0.905	0.791	12.1	12.5	98	1.0155	134.66	89.7	0.0002	0.015
↕	744	2	0.552	1650	0.874	0.725	10.5	-	100	1.0157	134.81	54.3	0.0002	0.011
↕	749	3	0.554	1650	0.866	0.723	8.3	-	96	1.0157	134.79	101.0	0.0008	0.079

3.4.1. Структурно-масштабная иерархия нанокерамики У-ТЦП

Структуру О- и УЗ-керамики У-ТЦП, спечённой при 1650°C, изучали на оптических микроскопах методами металлографии шлифов (толщиной до 30 мкм), полированных травленных аншлифов поверхности нанокерамики; электронной дифракционной микроскопией (ПЭМ), СЭМ и АСМ [13, 97].

Дефектная субструктура тонких сколов керамики, толщина которых не превышала 150–200 нм, изучалась методом электронной микроскопии на просвет с использованием светлопольного и темнопольного изображений.

По данным оптической микроскопии, О-керамика состоит из субмикронных зёрен, объединенных в агрегаты размерами 2–10 мкм (рис. 3.7 а). Поры распределены неравномерно и их размеры сопоставимы с размерами агрегатов. Некоторые агрегаты ассоциированы в конгломераты размерами 20–30 мкм (до 10% площади шлифа).

Микроструктура УЗ-керамики существенно отличается от О-керамики. Размеры агрегатов уменьшаются до 1,5–3 мкм, а их конгломераты практически не наблюдаются. Распределение пор равномерное, их размеры также уменьшаются до 1 мкм (рис. 3.7 б). На некоторых участках наблюдалось выстраивание зерен в определенных направлениях, указывающее на текстурированность нанокерамик (рис. 3.7 в, 3.7 г). Для выявления анизотропии микроструктуры использован стандартный фильтр “Ink Outlines” компьютерной программы “Adobe Photoshop”. Рисунок 3.7 г является отфильтрованным изображением участка УЗ-керамики, представленного на рисунке 3.7 в.

ПЭМ-анализ подтвердил выводы, что агрегаты действительно состоят из зёрен, размеры которых существенно различаются для О-керамики и УЗ-керамики (рис. 3.8 а, б). Обозначения: *A* – фасетки с гладким изломом, *B* – фасетки с узором; *D_з* – зерно; *D_п* – пакет; *d_п* – пластинки-чешуйки. *1* – участки керамики, расположенные в теле фасеток скола; *2* – на их границах и в стыках границ; *3* – участки керамики, занимающие полностью фасетку скола [121].

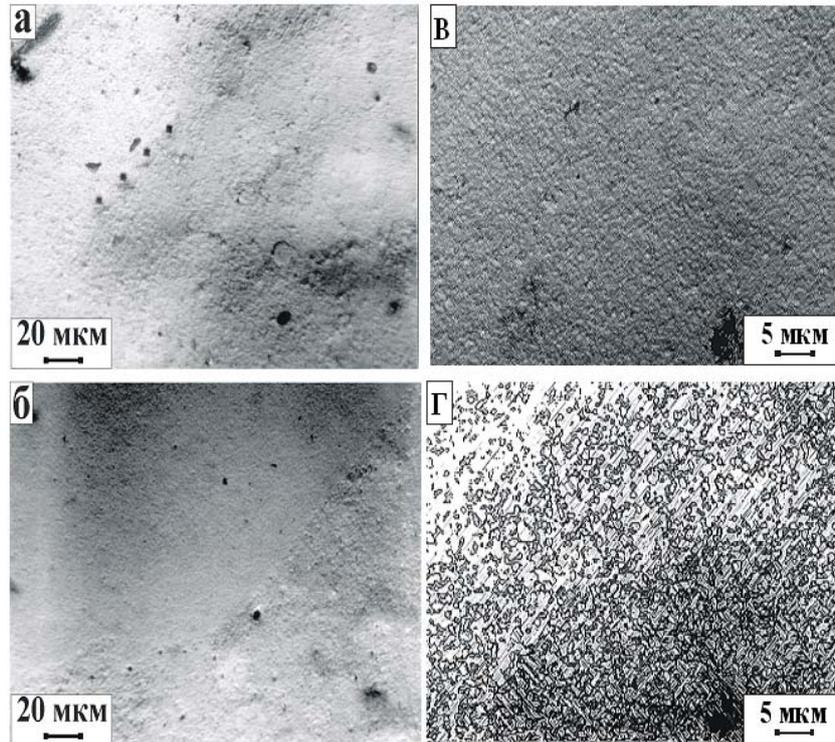


Рис. 3.7. Микроструктура шлифов Y -ЦТП керамики ($t=0,6$) по данным оптической микроскопии: а) О-керамика; б, в) УЗ-керамика; г) отфильтрованное изображение участка УЗ-керамики, представленного на рисунке 3.5в

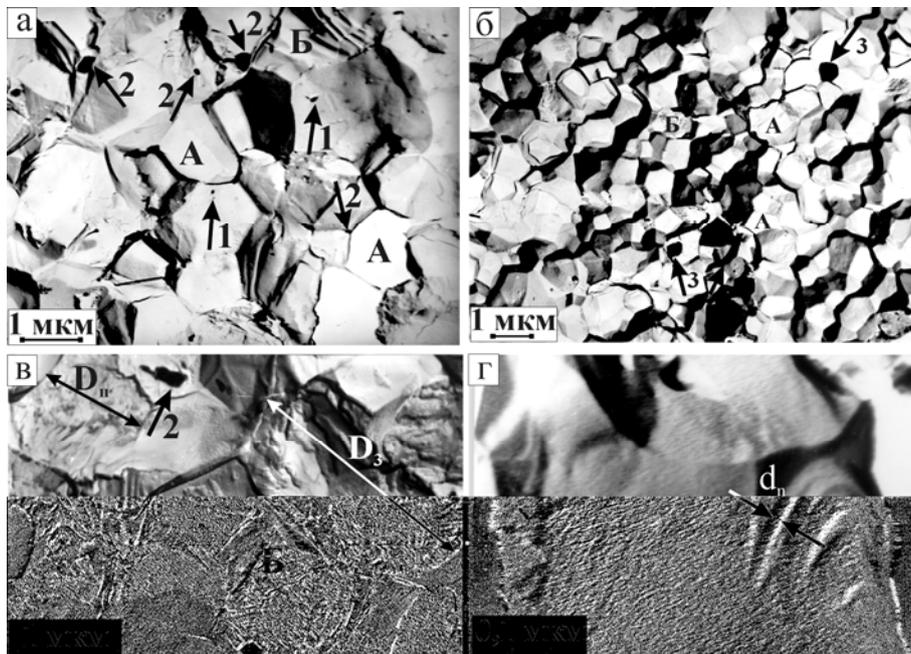


Рис. 3.8. ПЭМ-анализ поверхности разрушения керамики Y -ТЦП ($t=0,6$; $P=744$ МПа): а), в) – О-керамика; б), г)– УЗ-керамика ($W=3$ кВт)

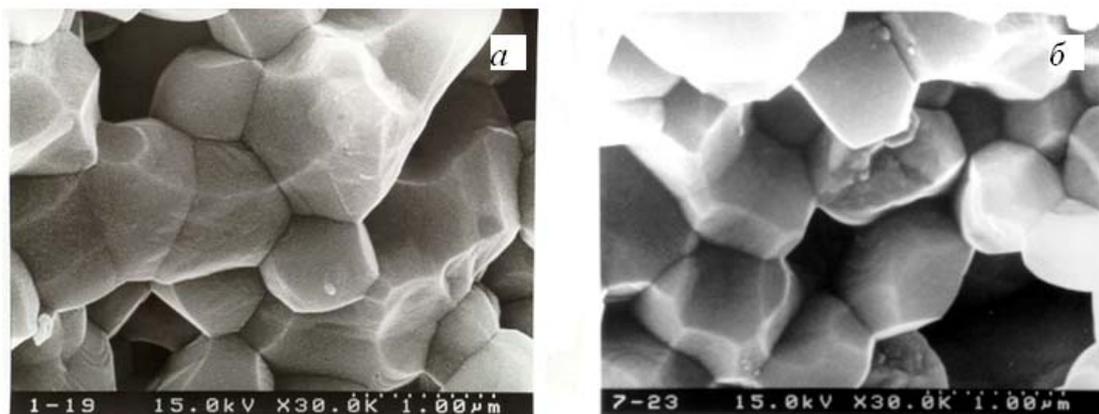


Рис. 3.9 СЭМ-анализ поверхности разрушения керамики Y-TЦП ($t=0,6$; $P=744$ МПа): а) О-керамика; б) УЗ-керамика ($W=3$ кВт)

В таблице 3.4 приведены средние размеры агрегатов D_a и зёрен D_z , определенные стандартным методом секущих по данным ПЭМ. Представленные данные показывают, что в УЗ-керамике, в отличие от О-керамики, формируется ультрадисперсная и более однородная структура.

Таблица 3.4

Характеристики микроструктуры циркониевой керамики

Образец	Средний размер агрегатов		Средний размер зёрен		Плотность дислокаций 10^{10}см^{-2}
	D_a , мкм	Среднеквадратичное отклонение σ_a , мкм	D_z , мкм	Среднеквадратичное отклонение σ_z , мкм	
О- керамика	4,1	1,8	0,83	0,39	1,5
УЗ- керамика	1,4	0,3	0,307	0,10	7,5

На характерных ПЭМ, СЭМ-изображениях поверхности разрушения исследуемых образцов (рис. 3.8а–г, рис. 3.9а,б) отчетливо видно, что в большинстве случаев фасетки скола являются полиэдрами.

Анализ рельефа фасеток выявил два типа излома керамики.

Во-первых, гладкие изломы, т.е. поверхность фасеток не содержит более мелких элементов разрушения (субструктуры) – участки типа А на рисунке 3.8а,б. Такой вид излома характерен для УЗ-керамики.

Во-вторых, изломы с узором – участки типа В на рисунке 3.8а–в. В этом случае на поверхности скола наблюдается серия параллельно или почти параллельно расположенных элементов (бороздок, гребней) разрушения. Такой вид разрушения характерен для О-керамики, однако он наблюдается и в отдельных областях УЗ-керамики. Как правило, фасет-

ки с узором заметно превышают по размерам фасетки с гладким сколом. Данный факт отчетливо проявляется при анализе гистограмм размеров фасеток скола (рис. 3.10), откуда также следует, что элементы разрушения УЗ-керамики заметно мельче элементов разрушения О-керамики.

Излом с узором (рис. 3.8в,г) отражает внутренний рельеф фасеток скола с субструктурой (субзёрнами) в виде квазипараллельных слоев, образующих пакеты. Средняя толщина слоев-субзёрен (расстояние между серединами соседних бороздок) практически не зависит от размера фасеток и имеет значение $d_n=20-100$ нм (рис. 3.8в,г). Размер пакетов из слоев-субзёрен D_n увеличивается с ростом размеров фасеток вследствие увеличения числа слоев в пакете и составляет в среднем 300 нм для УЗ-керамики и 600–800 нм для О-керамики.

Наличие квазипараллельного рельефа на поверхности скола, а также ступенек скола (рис. 3.8г) указывают на слоистое строение зерен (текстуру) исследуемых образцов. При этом в УЗ-керамике зёрна преимущественно состоят из одного пакета параллельных слоев, а образцы раскалываются по плоскостям этих слоев с образованием гладких сколов. В О-керамике 50% зёрен состоит из набора различно ориентированных пакетов, морфологически являясь аналогами агрегатов – блоков зёрен (D_z , рис. 3.8в). Поэтому при разрушении О-керамики образуются сколы с узором, отражающим различные срезы таких субагрегатов.

Приведенные факты свидетельствуют об ингибировании кристаллизации и формировании текстуры при спекании УЗ-керамики, а также о разрушении агломератов при УЗ-прессовании нанопорошков на исходные частицы-чешуйки.

Наиболее вероятной причиной слоистого строения керамики является морфология исходного порошка. В работе [120] показано, что применяемый плазмохимический нанопорошок диоксида циркония состоит из поликристаллических пластинок-чешуек со средними линейными размерами 150 нм и толщиной 10–100 нм. При компактировании порошка такие чешуйки прессуются в пакеты. В образцах, спрессованных под воздействием УЗК, крупные агломераты нанопорошка разрушаются до исходных пластинок-чешуек, а пакеты сохраняются как отдельные элементы прессовки, являясь при спекании ультрадисперсными зародышами для формирования наноструктуры керамики.

В образцах, компактируемых обычным прессованием, в результате деформации пластинок-чешуек нанопорошка могут образовываться субагрегаты в виде нескольких различно ориентированных пакетов.

Таким образом, металлографическое и электронно-микроскопическое исследования поверхности разрушения образцов показали, что анализируемая циркониевая керамика имеет многоуровне-

вую структуру.

В УЗ-керамике зёрна размером $\sim 0,3$ мкм объединены в агрегаты (1,5–3 мкм). Зерно представляет собой слоистый пакет из субзёрен, зародышами которых являлись чешуйчатые частицы исходного нанопорошка. Толщина субзёрен 20–100 нм, а их линейный размер 150–300 нм. Разрушение УЗ-керамики происходит по границам зёрен, а также по плоскостям соединения субзёрен, что отражают фасетки скола [121].

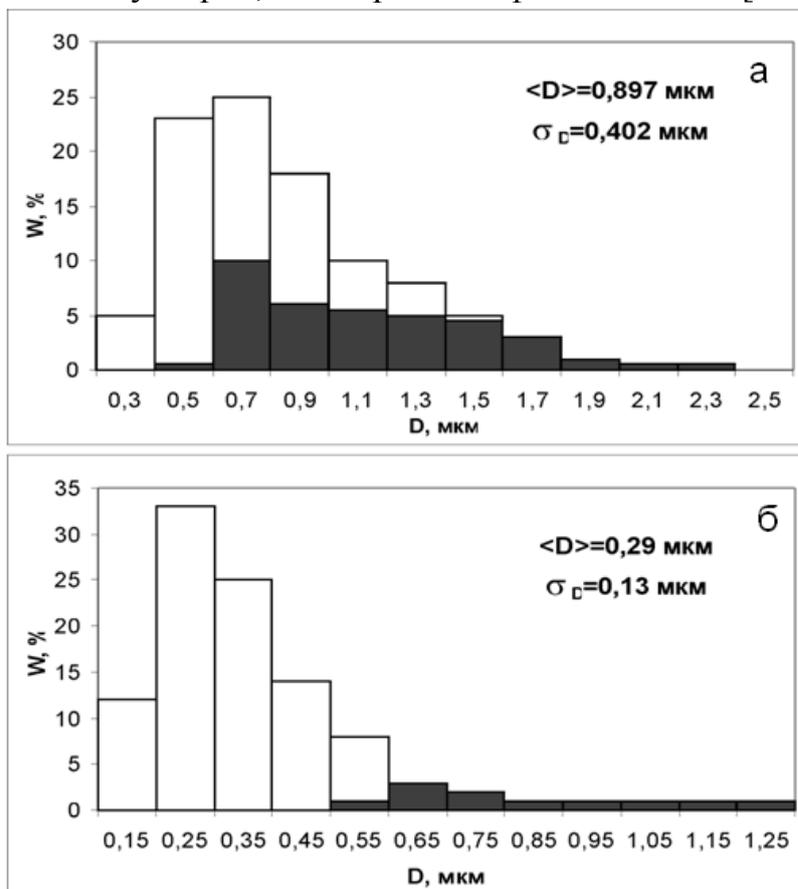


Рис. 3.10. Гистограммы размеров фасеток скола образцов по данным ПЭМ (для рис.3.8): а) О-керамика; б) УЗ-керамика. Заштрихованные участки – размеры фасеток с узором, $\langle D \rangle$ – наиболее вероятное значение; σ_D –среднеквадратичное отклонение

В О-керамике зёрна размером $\sim 0,8$ мкм образуют агрегаты (2–10 мкм), некоторые из которых объединены в более крупные конгломераты (20–30 мкм). Зерно состоит из нескольких различно ориентированных слоистых пакетов субзёрен. Разрушение О-керамики происходит также по границам зёрен, но фасетки скола имеют сложный рельеф, отражающий изломы пакетов субзёрен по различным направлениям срезов.

Структурно-масштабная иерархия исследуемых керамических образ-

цов представлена в таблице 3.5.

Таблица 3.5

Иерархия структуры нанокерамики Y-TЦП ($t=0,6$) по данным ПЭМ

Масштабный уровень	Элементы структуры	Масштаб	
		О-керамика	УЗ-керамика
1	Конгломераты	~20–30 мкм	-
2	Агрегаты (блоки зёрен)	~2–10 мкм	~ 1,5–3 мкм
3	Зёрна	~ 800 нм	~ 300 нм; текстура
4	Субзёрна	(70–100) x (150–300) x x(150–300) нм ³	(70–100) x (150–300) x x(150–300) нм ³

3.4.1.1. Анализ фазового состава нанокерамики Y-TЦП методами ПЭМ

Как отмечалось выше, метод угольных реплик позволяет экстрагировать с поверхности скола небольшие участки керамики, размеры которых изменяются от десятков нанометров до единиц микрон. В зависимости от типа излома, экстрагированные участки керамики могут располагаться в теле фасеток скола (рис. 3.8в, обозначено 1), на их границах или в стыке границ (рис. 3.8в, обозначено 2), либо занимают целиком фасетку скола (рис. 3.8б, обозначено 3). Участки 1, 2 практически всегда наблюдаются при разрушении пакетов субзёрен, сопровождающимся формированием узора на поверхности скола. Средние размеры таких участков керамики, экстрагированных с поверхности скола, составляют в этих случаях 0,14 мкм (среднеквадратичное отклонение $\sigma=0,29$ мкм). Экстрагирование по типу 3 характерно для гладкого скола, когда зерно разрушается по плоскости спайности субзёрен. Размеры экстрагированных участков керамики в этом случае часто достигают размеров фасеток скола, т.е. 0,25–0,40 мкм.

Экстрагированные участки представляют собой небольшие объёмы реальной керамики. В результате их микродифракционных исследований установлено, что изучаемая керамика состоит из высокотемпературных (c и t) и низкотемпературной (m) модификаций диоксида циркония [122, 123].

По частоте присутствия на микроэлектронограммах рефлексов данных фаз можно на качественном уровне заключить, что УЗ-керамика состоит из 50% c и 50% t фаз, что согласуется с данными рентгенофазового анализа РФА. Фазовый состав О-керамики можно представить как

50% ($c+t$)+50% m . Отличие такого состава от результатов, полученных методом РФА можно объяснить мартенситным $t \rightarrow m$ превращением при разрушении О-керамики зернистостью 0,8 мкм, тогда как в УЗ-керамике с ультрадисперсной структурой t - фаза стабилизируется при комнатной температуре [124].

3.4.1.2. Дефектная субструктура нанокерамики Y-TCP

На рисунке 3.11 приведены характерные фотографии структуры сколов, образовавшихся в результате разрушения керамики по плоскостям спайности.

Во-первых, это сколы, на электронно-микроскопических изображениях которых практически не обнаруживается дефектная субструктура (рис. 3.11а). Судя по микроэлектронограммам (рис. 3.11б), такие слоистые субзерна являются монокристаллами. В этом случае нанокристаллическая внутризёрная структура частиц исходного нанопорошка при спекании керамики рекристаллизовалась в более крупные монокристаллы. Такие сколы характерны для О-керамики.

Во-вторых, наблюдались сколы, строение которых было подобным частицам исходного нанопорошка (рис. 3.11в,г): поликристаллы с размером кристаллитов 30–50 нм.

В-третьих, обнаружены сколы, на электронно-микроскопическом изображении которых наблюдалась сложная дефектная субструктура, по дифракционному контрасту напоминающая дислокационную (рис. 3.11д). Сколы типа рисунка 3.11в,д характерны для УЗ-керамики.

Иная картина обнаруживается при анализе сколов, образовавшихся при разрушении зерен под некоторым углом к плоскостям спайности слоев. В этом случае на электронно-микроскопическом изображении видна полосчатая структура (рис. 3.12а–в). Поперечная ширина данных полос составляет 80–100 нм, что хорошо согласуется с расстоянием между соседними бороздками скола. Очевидно, такие полосы представляют собой изображение торцевой проекции слоистых пакетов, формирующих зерна керамики. В некоторых случаях внутри полос наблюдается дефектная субструктура в виде отдельно расположенных линий. По характеру дифракционного контраста данные дефекты могут быть отнесены к дислокациям.

По методике [123] определено, что в кристаллах М-фазы исследуемой керамики плотность дислокаций составляет $6,3 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. В высокотемпературных ($c+t$) фазах в УЗ-керамике плотность дислокаций $7,5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$, тогда как в О-керамике плотность дислокаций в среднем в 5 раз ниже: $1,5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ (табл. 3.4). Подобный факт свидетельствует о бо-

лее высокой концентрации микродефектов в зернах УЗ-керамики, что является одним из факторов, способствующих повышению ее трещиностойкости.

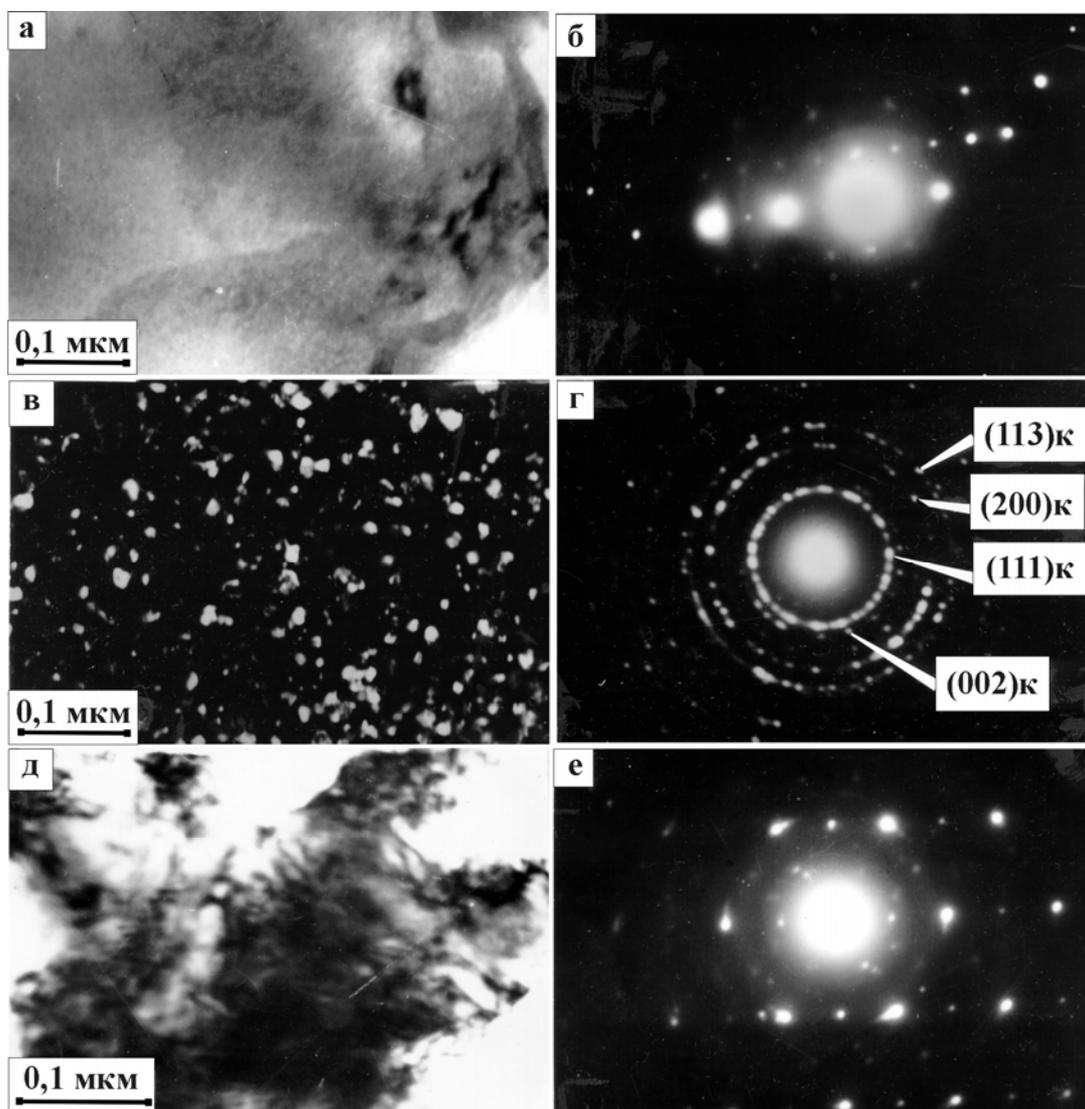


Рис. 3.11. Электронно-микроскопическое изображение структуры нанокерамики Y-TiO₂: *a*), *в*), *д*) светлопольные изображения; *б*), *з*), *е*) их микроэлектроннограммы, соответственно; *б*) плоскость обратной решетки (110) ZrO₂ (m); *е*) (111) ZrO₂ (m)

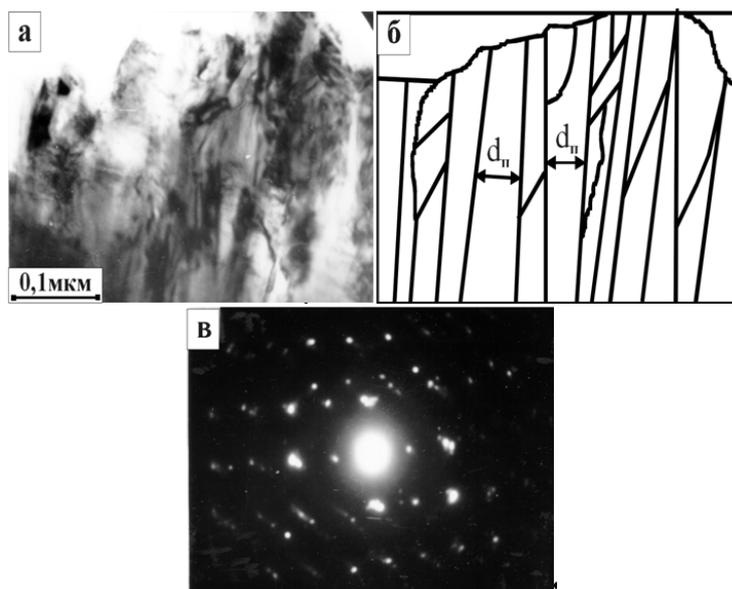


Рис. 3.12. Электронно-микроскопическое изображение дефектной структуры нанокерамики Y-TЦП: а) светлопольное изображение; б) схема к рисунку 2.6 а (d_n – пластинки-чешуйки); в) микроэлектроннограмма; плоскости обратных решёток (112) ZrO_2 (с) и (112) ZrO_2 (m)

3.4.1.3. Исследования микроструктуры нанокерамики Y-TЦП методами АСМ

О наличии сложной масштабно-структурной иерархии исследуемой нанокерамики Y-TЦП свидетельствуют также результаты исследований, проведённые методами АСМ на зондовом микроскопе Р47-MDT в режиме фазового контраста [125].

Изображение фазового контраста формируется в процессе регистрации сдвига фазы осцилляций зонда (кремниевого кантилевера типа NSG11 производства NT-MDT, Россия) при сканировании поверхности скола образца.

В таблице 3.6 приведены средние размеры зёрен керамики Y-TЦП ($t=0,12$), определенные по данным СЭМ-анализа (методом секущих) и АСМ (рассчитанные с помощью программного обеспечения NOVA фирмы NT-MDT).

Различие результатов обработки данных СЭМ и АСМ объясняется различной информативностью методов анализа: микрофотографии СЭМ отражают изображение лишь зёрен и их агрегатов (блоков), тогда как АСМ-анализ в режиме фазового контраста чувствителен к наличию более тонкой микроструктуры – субзёрен. О наличии субструктуры зёрен свидетельствуют данные обработки АСМ-изображений, полученных в режиме фазового контраста (рис. 3.13а,б). В частности, на топографиче-

ском рельефе керамики с $D_3=330$ нм (данные СЭМ (табл. 3.6) образец, скомпактированный при $P=150$ МПа, $W=1$ кВт) выявляются ступеньки высотой $d_n=20-25$ нм, совпадающей с размерами кристаллитов исходного нанопорошка YSZ (23 нм). Такие ступеньки отражают обнажение на сколе пластинчатых субзёрен, аналогично данным ПЭМ (рис. 3.8 з) и свидетельствуют о сохранении пластинчатой морфологии исходных частиц нанопорошка в спечённой УЗ-керамике [121].

Таблица 3.6.

Средний размер зёрен D_3 керамики Y-ТЦП ($t=0,12$) по данным СЭМ и АСМ.

W, кВт	D_3 , нм (СЭМ-анализ)				D_3 , нм (АСМ-анализ)			
	P, МПа							
	50	100	150	200	50	100	150	200
0	480	410	390	350	190	100	140	240
1	400	410	330	480	140	140	120	160
2	410	420	390			170	90	
3	380	360	320	460	220	90	150	260

Субзёрна вносят существенный вклад в распределение по размерам структурных элементов нанокерамики, что следует из результатов ПЭМ (рис. 3.8, табл. 3.5) и АСМ анализов (табл. 3.6, рис. 3.13; 3.14).

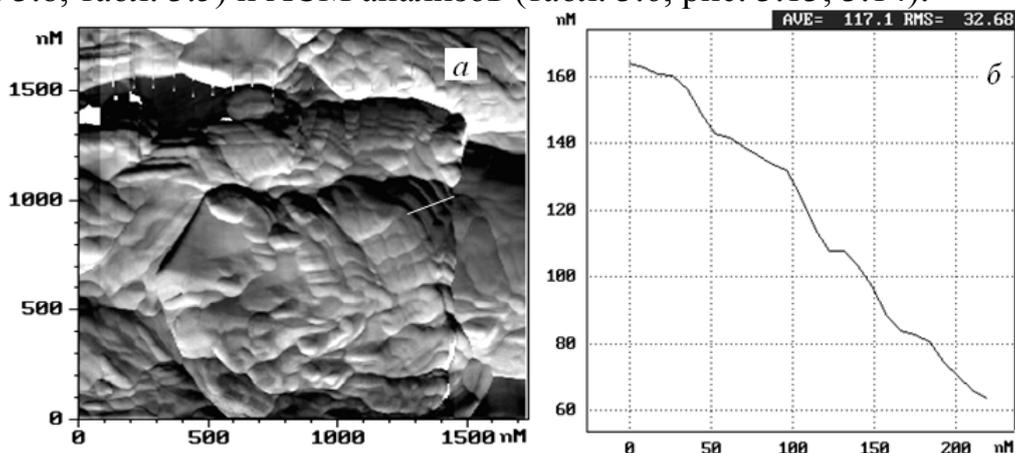


Рис. 3.13. АСМ изображение топографического рельефа скола УЗ-керамики Y-ТЦП (а) $P=150$ МПа, $W=1$ кВт, $t=0,12$) и сечение рельефа вдоль белой линии, показывающее наличие пластинчатых субзёрен толщиной $d_n=20-25$ нм (б), аналогично данным ПЭМ (рис. 3.6з).

Следует заметить, что АСМ-анализ выявляет субзёрненную структуру и в О-керамике (рис. 3.12), но характерные размеры здесь больше, чем в соответствующей УЗ-керамике [126].

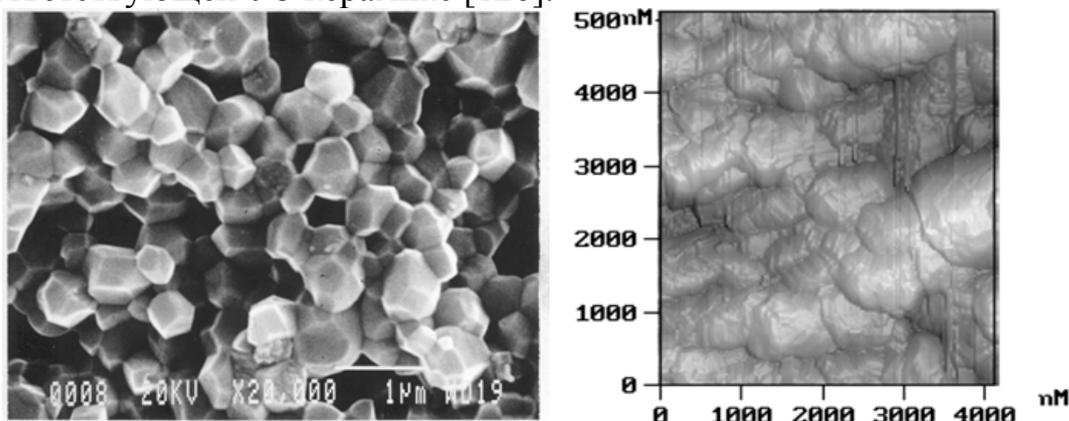


Рис. 3.14. СЭМ (а) и АСМ (б) изображения сколов О-керамики Y-ТЦП ($P=150$ МПа, $t=0,12$)

Таким образом, результаты АСМ подтверждают данные ПЭМ о сложной структурно-масштабной иерархии исследуемой Y-ТЦП керамики, включающей нано- мезо- и макроуровни, и о сохранении наноструктуры частиц исходного нанопорошка YSZ в образцах, спечённых из УЗ-прессовок (табл. 3.5, 3.8).

Средние размеры зёрен керамических образцов, приведённые в таблице 3.5, получены в результате обработки гистограмм распределения по размерам зёрен и субзёрен для этих образцов (рис. 3.15; 3.16).

Для образцов с фактором формы $t=0,6$, спрессованных при 250 МПа, максимум распределения размеров зёрен и субзёрен ~ 50 нм наблюдается в УЗ-керамике ($W=2$ и 3 кВт), тогда как в О-керамике это распределение полимодальное, в диапазоне размеров 50–400 нм (рис. 3.15).

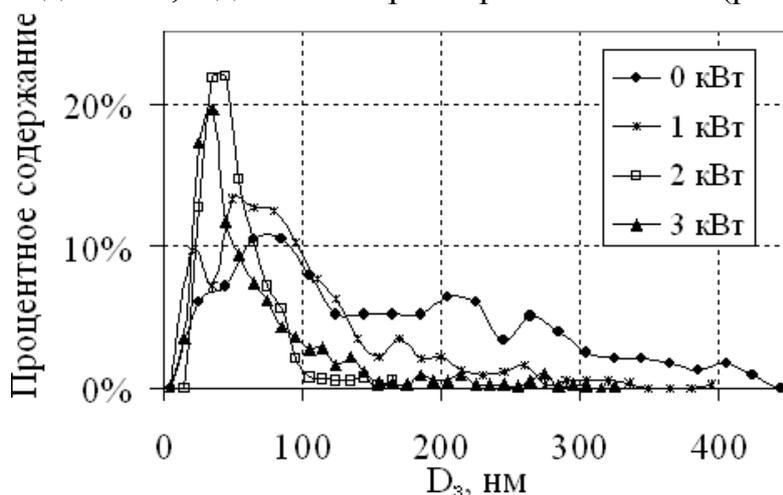


Рис. 3.15 Распределение размеров зёрен и субзёрен в нанокерамике Y-ТЦП в зависимости от условий УЗ-компактирования, по данным АСМ ($t=0,6$;

$$P=250 \text{ МПа}; T_{\text{сп}}=1650 \text{ }^\circ\text{C})$$

Из данных рисунка 3.16 следует, что при невысоком давлении прессования компактов нанопорошков с фактором формы $t=0,12$ ($P=50$ МПа) для всех уровней W в спечённой керамике Y-TЦП распределения зёрен и субзёрен полимодальные, не имеющие выраженного максимума.

Наиболее узкое распределение структурных элементов с максимумом при $\sim 50\text{--}100$ нм наблюдается в УЗ-керамике при следующих соотношениях параметров компактирования нанопорошка: $P/W=100$ МПа/3 кВт; 150 МПа/2 кВт; 200 МПа/1 кВт, т.е. чем выше давление прессования, тем меньше требуется мощность УЗВ для формирования наноструктуры при последующем спекании.

Таким образом, в Y-TЦП керамике наноструктура с максимумом распределения зёрен и субзёрен при $50\text{--}100$ нм формируется при спекании прессовок, скомпактированных под УЗ-воздействием, причём прослеживается следующая закономерность: чем выше давление прессования, тем меньше требуется мощность УЗВ для смещения распределения зёрен в область меньших размеров.

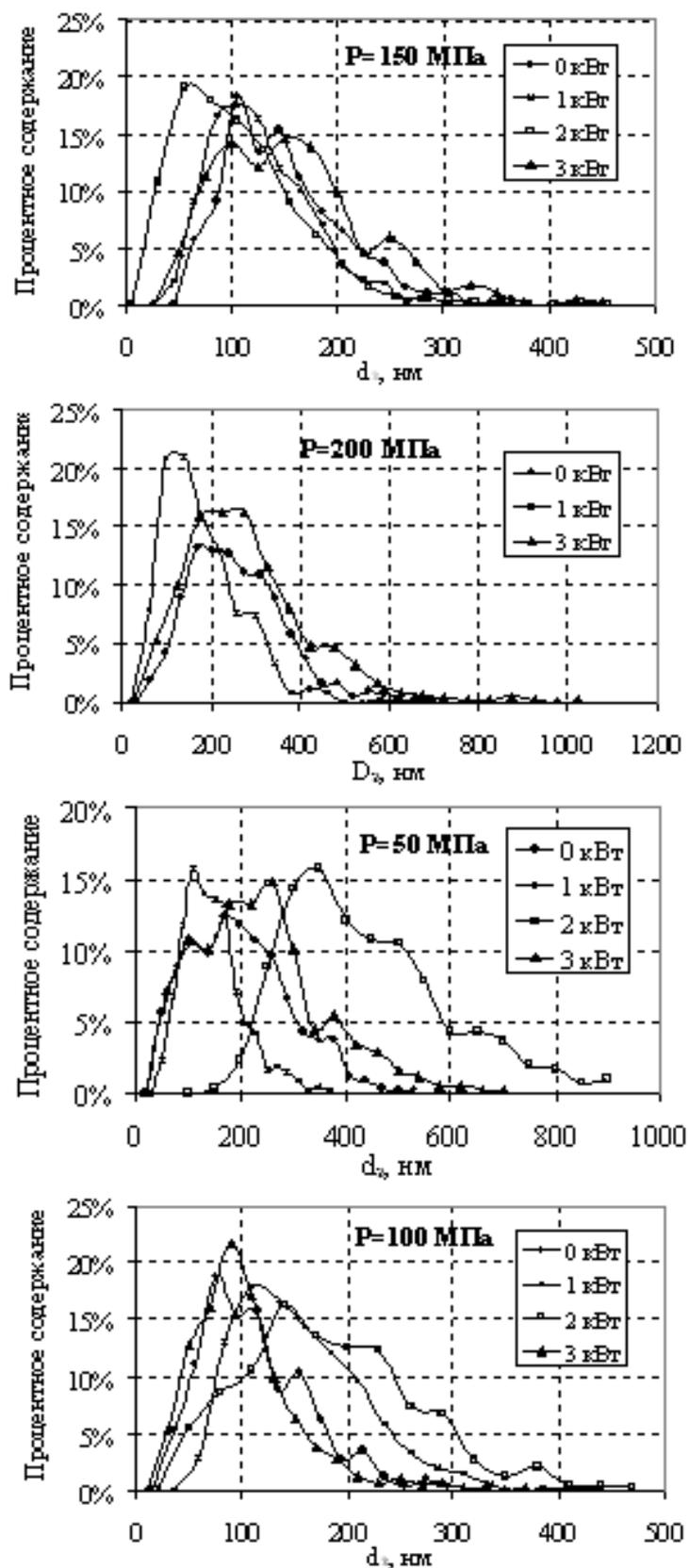


Рис.3.16. Гистограммы распределения зёрен и субзёрен в нанокерамике Y-TCP по данным АСМ ($t=0,12$; $T_{\text{сп}}=1650^{\circ}\text{C}$)

3.5. Свойства циркониевой керамики, изготовленной с применением УЗ-компактирования и спеченной в вакууме

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

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

Решить указанные задачи в определённой степени позволяют разработанные и запатентованные способы сухого компактирования нано- и полидисперсных порошков (под мощным ультразвуковым воздействием – УЗВ, и коллекторный способ), обеспечивающие равномерную упаковку частиц в прессовках сложной формы [10, 11, 13, 97].

Были исследованы физико-механические свойства циркониевой керамики, изготовленной из нанопорошков $ZrO_2-5\%Y_2O_3$ с применением метода сухого компактирования под УЗ-воздействием.

Исходный порошок $ZrO_2-5\%Y_2O_3$ (YSZ; ТУ 2320-001-07622928-96, марка ПЦИ-8, производитель – Сибирский химический комбинат) был изготовлен методом плазмохимического синтеза и состоял из частиц чешуйчатой морфологии (со средним размером 150 нм, толщиной 10-100 нм) и их агломератов (размерами до 2 мкм). По данным ПЭМ, размер кристаллитов в таких частицах составлял 23 нм [120].

Сухой порошок формовался в таблетки диаметром 10 мм как обычным статическим одноосным прессованием под давлением до 600 МПа, так и при одновременном УЗ-воздействии. УЗВ осуществлялось в пресс-форме (рис. 3.1, состоящей из матрицы (1) с пуансонами (2, 3), заполненной порошком (4). Ультразвук подводился к пресс-форме через катеноидальный УЗ-концентратор (5) от магнитостриктора ПМС-15 с резонансной частотой 21 кГц (6), соединённого с УЗ-генератором УЗГ-6.3 (7). Выходное электрическое напряжение генератора варьировалось

в диапазоне $U_{УЗВ}=25\div 150$ В, что соответствовало амплитуде колебаний стенки матрицы пресс-формы $A=2\div 20$ мкм. После прессования прессовки выдерживались под УЗ-воздействием в течение времени $\tau - 2, 10$ или 40 мин.

Все прессовки спекались в печи СШВ-125/2.5 в одних условиях в вакууме (0,1 мПа, 1700°C, 2 часа).

Плотность прессовок ρ_p и керамики ρ_c определялась гидростатическим взвешиванием и рассчитывалась относительно рентгеновской плотности тетрагонального оксида циркония ($6,1$ г/см³).

Распределение зёрен и пор по размерам в образцах керамики исследовалась методами СЭМ (JSM-820, JEOL) на нетравленных шлифах, а также оптической микроскопией на металлографическом микроскопе Неофот-21. Обработка результатов проводилась методом секущих с применением программы ImageJ1.28

Микротвёрдость H_V и трещиностойкость K_{Ic} определялись индентированием пирамидки Викерса на приборах Micromet, РМТ-3, ТР-78-1 [127].

Содержание моноклинной (m), тетрагональной (t) и кубической (c) фаз оксида циркония в образцах керамики и соответствующие им параметры кристаллической решётки, размеры кристаллитов (ОКР) d_k , микронапряжения кристаллитов σ/E рассчитывались с помощью программы Powder Cell 2.23 и базы данных ICSD по данным РСТА (D/Max-B, Rigaku; CuK $_{\alpha}$; $2\theta=15^\circ\div 80^\circ$, шаг 0.05°) [128].

В результате экспериментальных исследований установлено коррелирующее поведение ρ_p , H_V , ρK_{Ic} (рис. 3.17а,б,в,г), спечённых образцов в зависимости от $U_{УЗВ}$ и τ с оптимумом при $U_{УЗВ}=50$ В и $\tau=10$ мин [13, 14].

Микрофотографии СЭМ образцов (3.18), спечённых после обычного прессования (а) показывают бóльшие размеры зёрен, чем в керамике после УЗ-прессования (б,в,г). Это подтверждают соответствующие гистограммы распределения зёрен по размерам (рис. 3.19а-г, 3.20).

Таким образом, распределение размеров пор в исследуемых образцах вакуумно-спечённой циркониевой керамики монотонно зависит от режимов компактирования прессовок: наиболее крупные поры формируются в «обычной» керамике («О-керамике», $U_{УЗВ}=0$ В), наиболее мелкие – в «УЗ-керамике», прессовавшейся при $U_{УЗВ}=150$ В.

Исходный порошок состоял из 80% t -фазы (t_p , рис. 3.21), и 20% m -фазы (m_p); кубическая фаза отсутствовала. В О-керамике, возникало около 10% c -фазы, максимальное содержание которой (около 20%) наблюдалось в образцах, спечённых после УЗ-прессования с $U_{УЗВ}=25$ В.

Содержание t -фазы в зависимости от $U_{УЗВ}$ изменялось умеренно в диапазоне 85–80%.

Размеры кристаллитов d_k , (рис.3.22, а) и их микронапряжения σ/E (рис. 3.22б) в образцах керамики в зависимости от $U_{УЗВ}$ изменялись не монотонно, и их поведение для c - и m -фаз коррелировало с поведением механических свойств (рис.3.17).

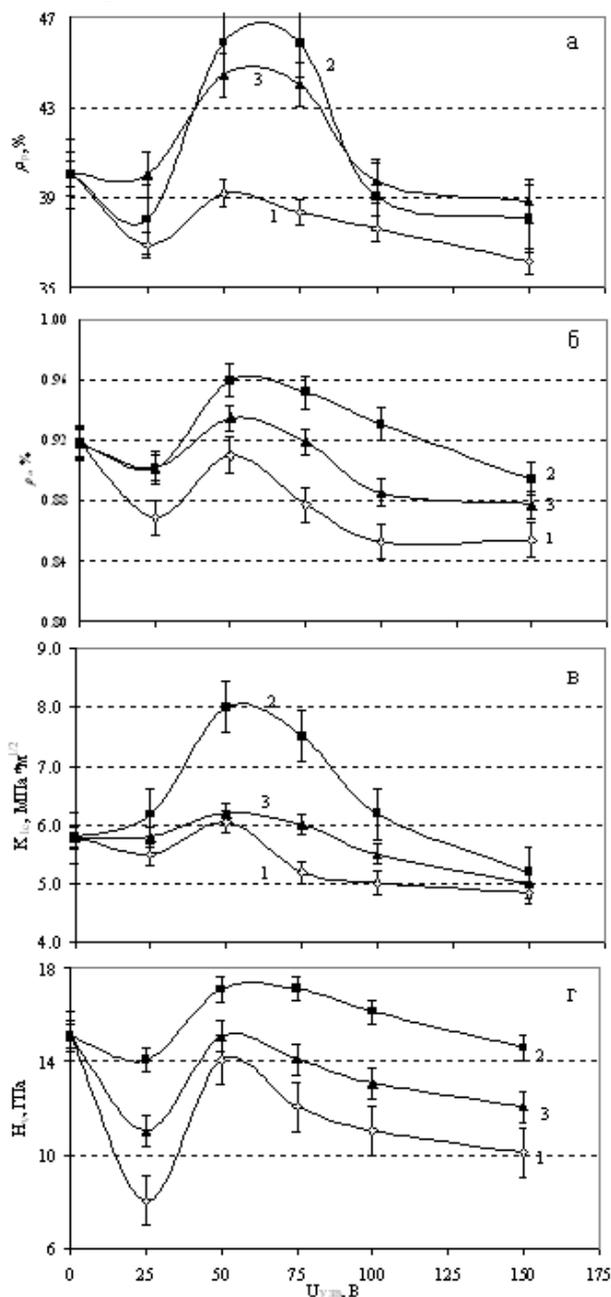


Рис. 3.17. Относительная плотность прессовок (а), керамики (б), микротвёрдость (в), трещиностойкость (г) циркониевой керамики в зависимости от интенсивности УЗ-воздействия при прессовании. Длительность УЗ-воздействия: $\tau = 2$ мин (1); $\tau = 10$ мин (2); $\tau = 40$ мин (3)

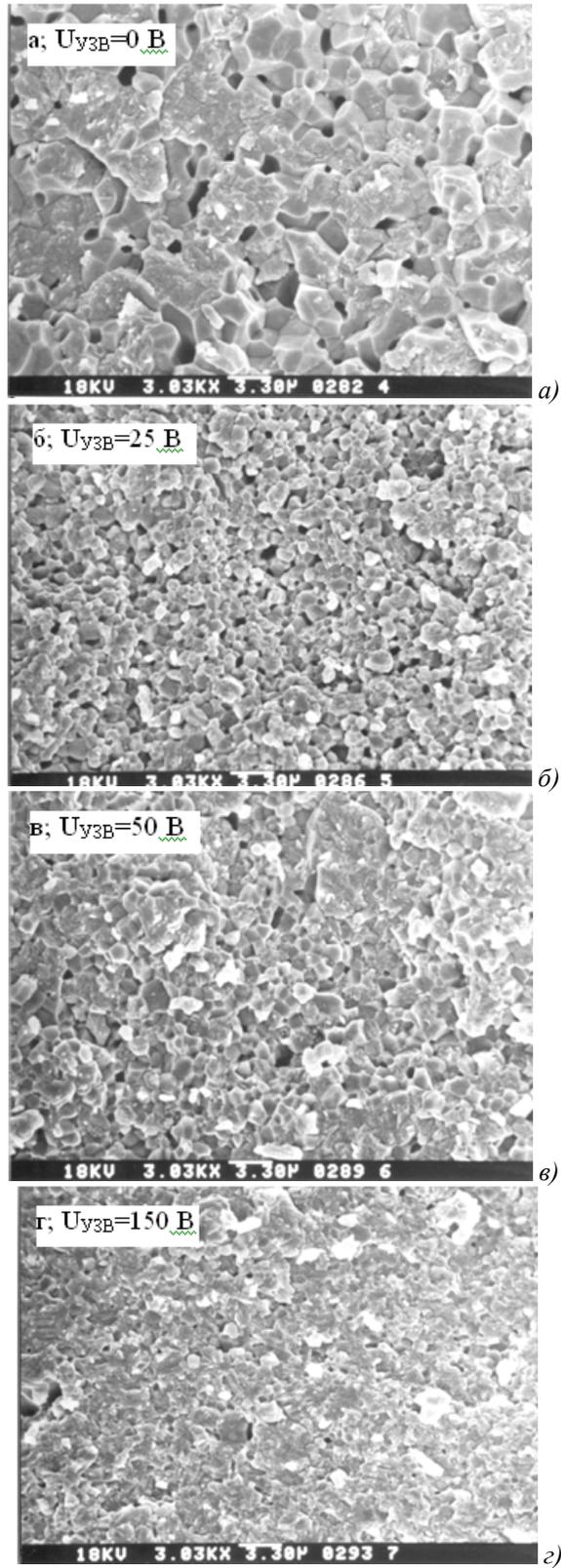


Рис. 3.18. СЭМ микрофотографии образцов керамики, спечённых после обычного (а) и УЗ-прессования (б, в, г)

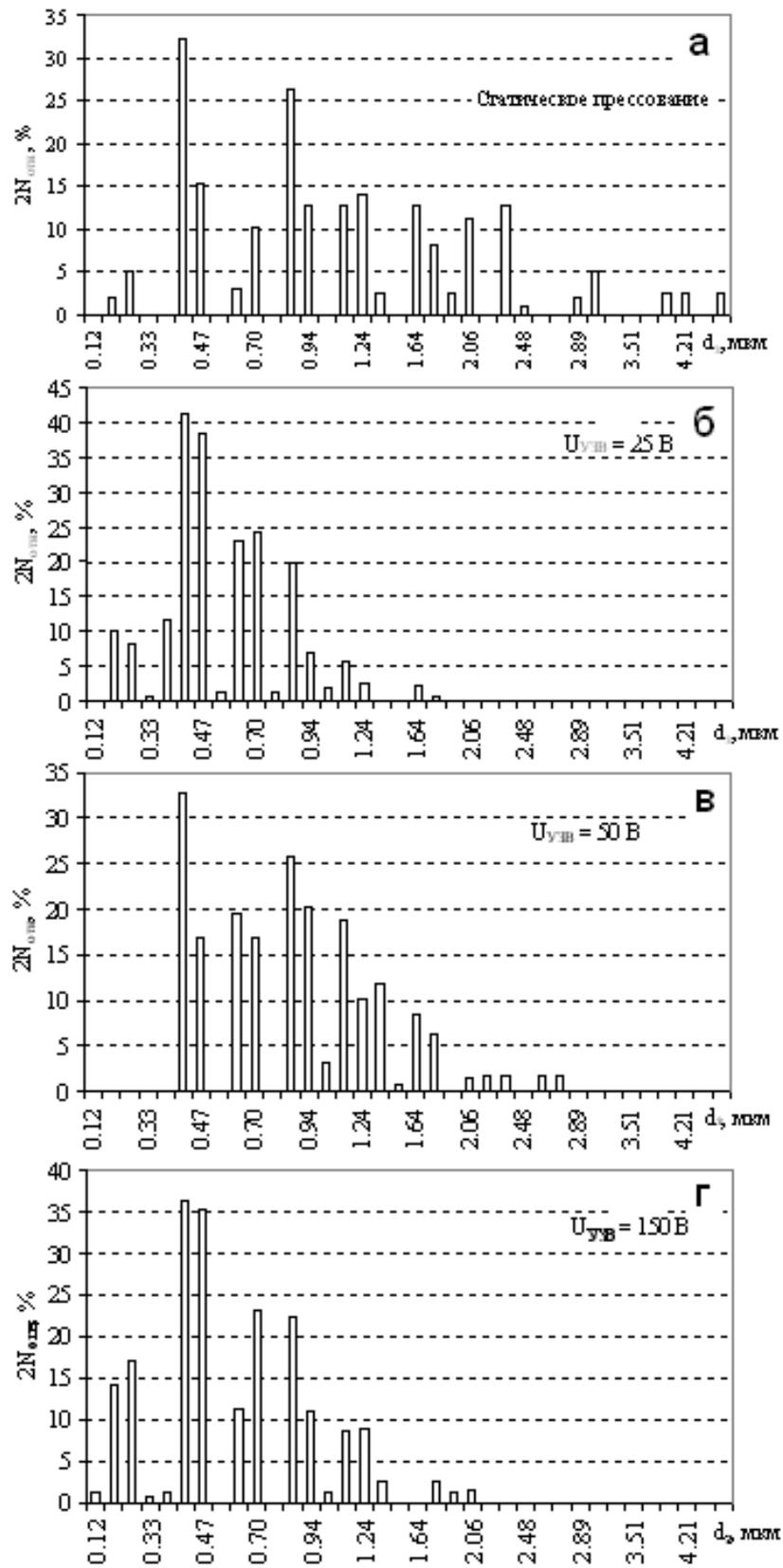


Рис. 3.19. Гистограммы распределения зёрен по размерам в образцах керамики

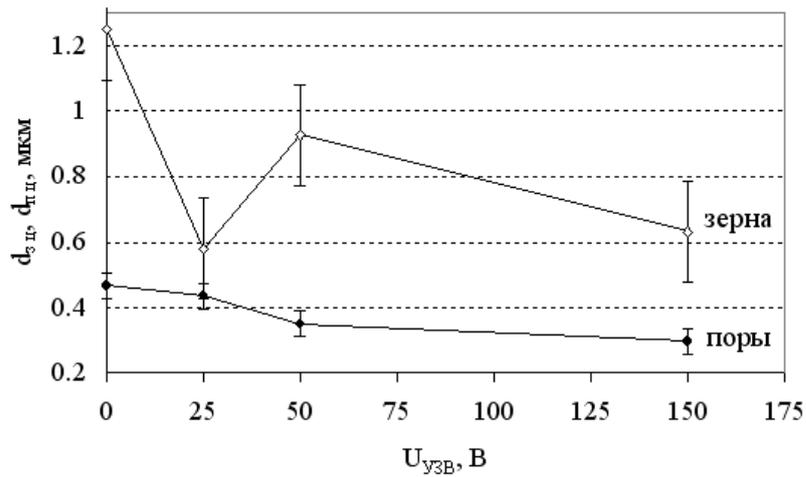


Рис. 3.20. Средние значения зёрен и пор в образцах керамики, спечённой после обычного и УЗ-прессования

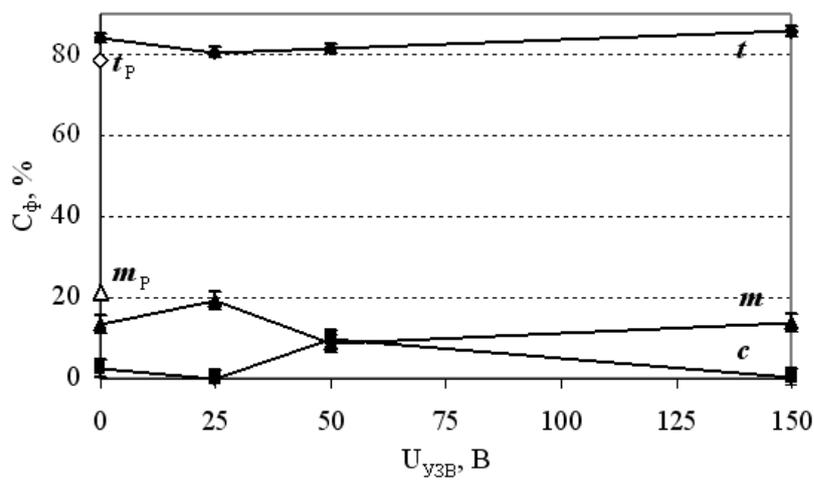


Рис.3.21. Содержание *t*, *m*, *c* фаз ZrO₂ в образцах керамики, спечённой после обычного и УЗ-прессования

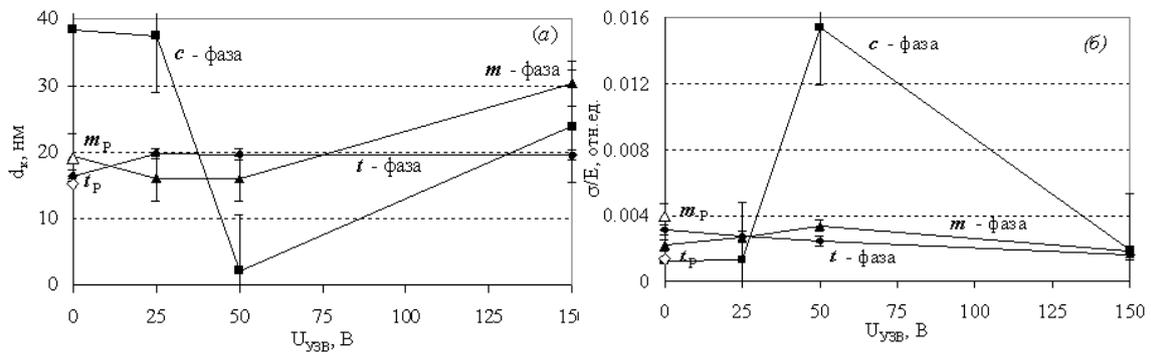


Рис. 3.22. Размеры кристаллитов (а) и относительные микронапряжения кристаллитов (б) *m*-, *t*- и *c*-фаз в исходном нанопорошке (*m*_р, *t*_р) и в спеченной керамике. *E* – модуль Юнга для соответствующей фазы оксида циркония

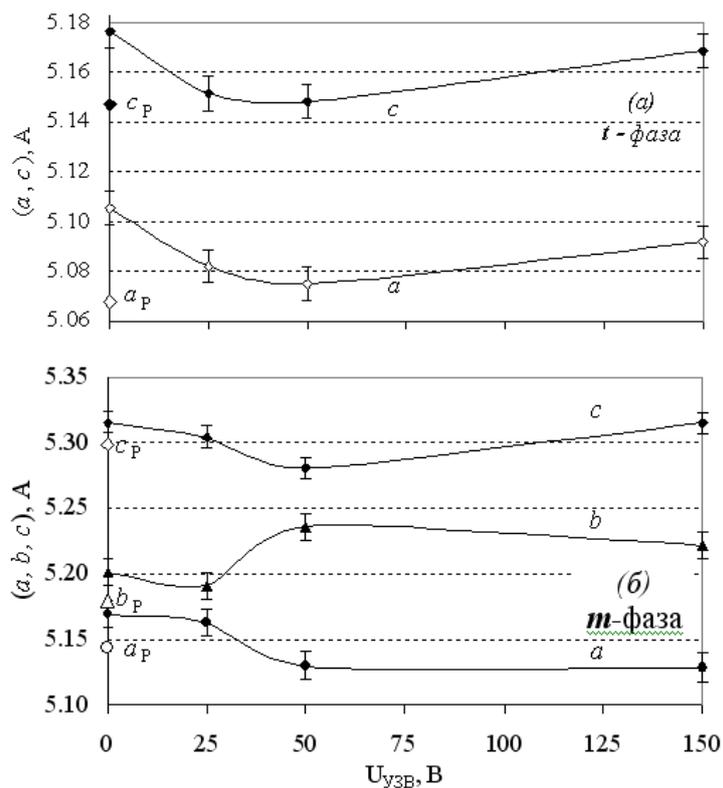


Рис. 3.23. Параметры элементарной ячейки *t*-фазы (а) и *m*-фазы (б) в образцах керамики в зависимости от условий прессования

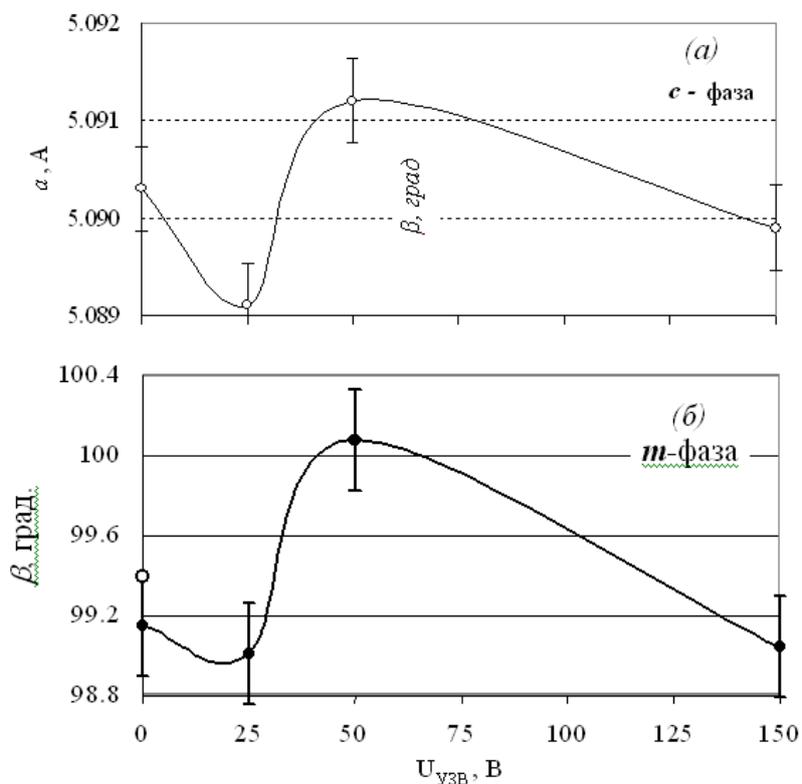


Рис. 3.24. Параметр элементарной ячейки *c*-фазы (а) и угол β элементарной ячейки *m*-фазы (б) в образцах керамики

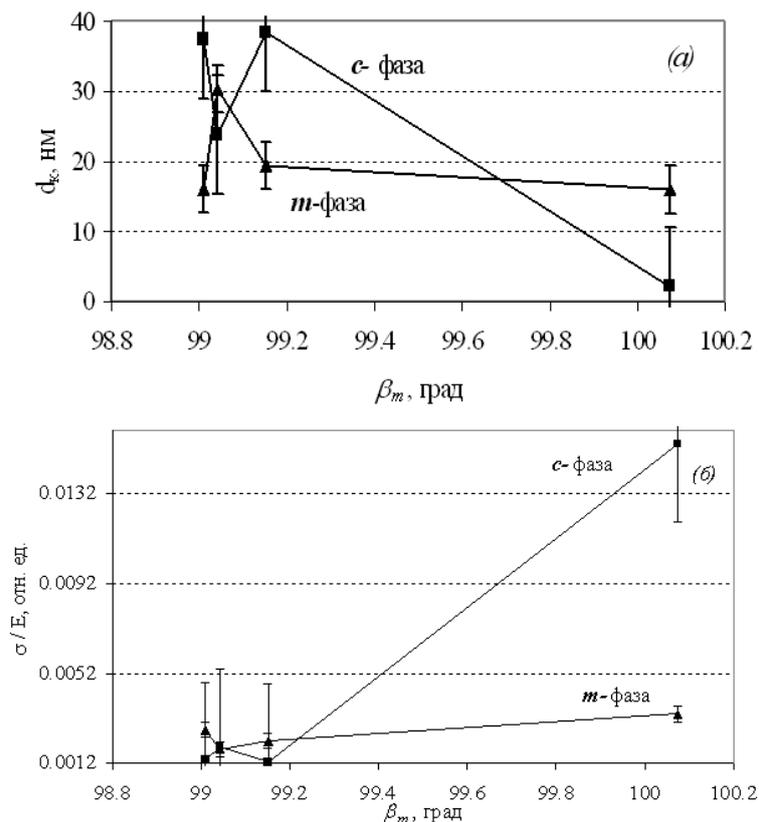


Рис. 3.25. Размеры кристаллитов (а) и относительные микронапряжения кристаллитов m - и c -фаз (б) в образцах керамики в зависимости от угла β_m -фазы

Параметры решёток t - и m - фаз в образцах керамики в зависимости от условий прессования показаны на рисунке 3.23. Параметр решётки a_c c -фазы (рис.3.24а) и угол β_m m -фазы (рис. 3.24б) также коррелируют с поведением механических свойств.

Следует отметить не монотонные зависимости d_k , σ/E c - и m -фаз от параметра β_m m -фазы (рис. 3.25). Однако параметр a_c c -фазы (рис.3.26а) и комбинированный параметр m - и c -фаз β_m/a_c (рис. 3.26б) показывают монотонные зависимости от угла β_m .

Зависимости механических свойств (рис. 3.17) имеют два экстремума – минимум и максимум. В области малой интенсивности УЗВ ($U_{\text{УЗВ}}=0\div 25$ В) снижение плотности озвученных прессовок относительно плотности образцов, спрессованных обычным методом, обусловлено следующими факторами:

- быстрым затуханием колебаний в порошке, вследствие чего звук воздействует только на внешние слои прессовки;
- высокой подвижностью частиц нанопорошка в периферийных слоях порошкового тела на начальном этапе компактирования,

которая приводит к интенсивному заполнению субмикронными частицами зазора между пуансоном и матрицей пресс-формы;

- повышением плотности и прочности внешних слоев прессовки по отношению к ее остальному объему (куда УЗ-колебания с малой амплитудой не проникают), что приводит к повышению модуля всестороннего сжатия порошкового тела;
- в диапазоне $U_{\text{УЗВ}} \approx 25 \div 50 \text{ В}$ при УЗ-прессовании нанопорошков реализуются условия для возникновения акустических течений частиц порошка с размерами $d < A$. Это приводит к разрыхлению прессовки, т.е. к снижению ее плотности ρ_p . В то же время такие значения УЗ-амплитуды A недостаточны для заметного воздействия на более крупные частицы и агломераты с размерами $d > A$.

Указанные явления снижают эффективность действия прилагаемого давления прессования в области малых интенсивностей УЗВ.

Повышение плотности прессовок с увеличением интенсивности УЗВ (область $U_{\text{УЗВ}} = 25 \div 75 \text{ В}$, рис. 3.17а) происходит за счет расширения зоны распространения ультразвука в объём прессовки. Интенсивность колебаний становится достаточной для эффективного снижения сил межчастичного и пристенного трения во всем объеме порошкового тела.

Очевидно, при интенсивности УЗВ $U_{\text{УЗВ}} \approx 25 \div 75 \text{ В}$ колебательное смещение частиц являлось оптимальным для их укладки во всей прессовке.

Указанные факты приводят к выводу, что УЗ-компактирование обеспечивает достижение наибольшей плотности прессовок нанопорошков, когда колебательное смещение частиц порошка не превышает их размеры.

При дальнейшем увеличении интенсивности ультразвукового воздействия $U_{\text{УЗВ}} > 75 \text{ В}$ происходит снижение плотности прессовок, что можно объяснить следующими причинами:

- достигается предельное снижение сил межчастичного трения, вследствие чего прекращается повышение эффективности действия статического давления прессования;
- при $A > d$ возникают мощные, неравномерно направленные акустические течения частиц порошка, приводящие к локальным скоплениям и разряжениям порошковой массы;
- рост интенсивности УЗВ вызывает увеличение колебательного смещения частиц нанопорошков до значений, существенно превышающих их собственные размеры, поэтому плотная упаковка не происходит;

- уменьшается сцепляемость частиц порошкового тела, и при извлечении прессовки из пресс-формы за счет сил упругого последействия происходит более значительное расширение образца.

Коррелирующий ход зависимостей плотности прессовок ρ_p и спечённой керамики ρ_c , H_V , K_{Ic} от $U_{УЗВ}$ (рис. 3.17) даёт основание заключить, что свойства керамики определяются уже на стадии компактирования прессовок. Плотность и механические свойства керамических образцов зависят от плотности компактов, спрессованных под УЗВ.

Кроме того, вид рассматриваемых зависимостей подтверждает, что при УЗ-компактировании нанопорошков YSZ существует оптимум радиально подведенных УЗ-колебаний и для исследуемых образцов он находится в области амплитуд $5 \div 10$ мкм ($U_{УЗВ} = 50 \div 75$ В).

Такое влияние связано в основном с уменьшением сил межчастичного и пристенного трения, достижением более плотной и равномерной упаковки частиц нанопорошка на стадии компактирования. Поскольку указанный оптимум связан с условиями подведения УЗ-колебаний ко всему объёму прессуемого порошка, оптимальная интенсивность УЗ-воздействия зависит от геометрических параметров изготавливаемых изделий, акустических характеристик порошка и материала пресс-формы.

У приведенных на рисунке 3.17 кривых прослеживается явная зависимость характеристик прессовок и спеченных изделий от продолжительности УЗВ τ , имеющая максимум при $\tau = 10$ мин.

В процессе компактирования порошкового тела при наложении УЗ-колебаний растет температура в зоне прессования за счет внутреннего тепловыделения в материале пресс-формы и акустической оснастки. В наших экспериментах в течение УЗВ $\tau = 10$ мин пресс-форма нагревалась до 200 °С, а после 40 минут УЗВ на пуансонах появлялись цвета побежалости.

Известно, что в любых материалах имеет место ярко выраженная нелинейная зависимость параметров распространения колебаний (скорости звука, коэффициента затухания и т. п.) и механических характеристик (модулей упругости) от температуры. В этой связи появление указанного максимума характеристик при продолжительности $\tau = 10$ мин определяется температурными эффектами УЗВ на материалы порошкового тела и пресс-формы.

Заслуживает внимания факт корреляции центров распределений размеров зёрен в спечённой *керамике* (рис. 3.20) с видом зависимостей механических свойств (рис. 3.17) от $U_{УЗВ}$ при прессовании. В О-керамике средние размеры зёрен и пор были наибольшими, а во всех образцах

УЗ-керамики эти размеры уменьшались, что свидетельствует об эффекте ингибирования роста зерен при спекании керамики из УЗ-прессовок.

В обычных прессовках формируется такая микроструктура компакта, при спекании которой образуются зёрна со средним размером более микрона (рис. 3.17а, рис. 3.18). В микроструктуре УЗ-прессовок вследствие УЗ-воздействия, упорядочивающего укладку частиц порошка и релаксирующего межчастичные напряжения, создаются такие межчастичные границы, которые препятствуют интенсивным диффузионным процессам роста зерен из частиц-зародышей компакта при спекании. Поэтому в УЗ-керамике средний размер зёрен менее микрона (рис. 3.17б,в,г; рис. 3.20). Снижение среднего размера зёрен в УЗ-керамике по сравнению с О-керамикой достигает 54 %; уменьшение среднего размера пор – 36 % (рис. 3.20).

Одинаковый ход зависимостей на рисунках 3.17а-г, рисунке 3.22 приводит к выводу, что основное влияние УЗВ происходит на стадии прессования порошков, а собственно процесс спекания активизируется в меньшей степени.

Размеры кристаллитов *t*-фазы и *m*-фазы в О-керамике и в исходном нанопорошке одинаковы, а в УЗ-керамике они изменяются (рис. 3.20а), что отражает влияние УЗВ при компактировании нанопорошка на процессы роста зёрен и параметры структуры кристаллитов в спекаемой керамике.

Напротив, в исходном нанопорошке микронапряжения σ/E кристаллитов *m*-фазы наибольшие, а в кристаллитах *t*-фазы – наименьшие по сравнению со всеми керамическими образцами, включая и О-керамику (рис. 3.22б), что связано с механизмами мартенситного *m-t* превращения при спекании оксида циркония. При этом в УЗ-образцах величина σ/E *t*-фазы монотонно уменьшается по отношению к О-керамике. Максимальные микронапряжения кристаллитов наблюдались в УЗ-образцах, скомпактированных при $U_{УЗВ}=50$ В, при котором получены максимумы механических свойств (рис. 3.17). В образцах, скомпактированных при $U_{УЗВ}=150$ В происходит релаксация микронапряжений кристаллитов. Подобные факты свидетельствуют о релаксации микронапряжений в кристаллитах *m*-фазы после спекания О- и УЗ-керамики и о релаксирующем воздействии ультразвука при компактировании нанопорошков на уровень микронапряжений *t*-фазы, формирующейся при последующем спекании керамики.

Наибольшее содержание *m*-фазы в керамике, прессовавшейся при $U_{УЗВ}=25$ В (рис. 3.21) является причиной наименьших значений плотности, микротвёрдости и трещиностойкости для этой керамики (рис. 3.17). Однако, среднее значение размеров зёрен в этом образце наименьшее

(0,58 мкм – рис. 3.20, а пор – наибольшее из УЗ-образцов (и в пределах погрешности равно среднему размеру пор для О-образца).

В керамике, прессовавшейся при $U_{УЗВ}=50$ В, наблюдаются наибольшее содержание *c*-фазы, повышение среднего размера зёрен до 0,93 мкм, наименьшие значения размеров кристаллитов d_k в *c*- и *m*-фазах, но наибольшие относительные микронапряжения в тех же фазах (рис. 3.20; рис. 3.21а; рис. 3.22а,б). Кроме того, в керамике « $U_{УЗВ}=50$ В» получены наименьшие параметры *a* и *c* элементарных ячеек *t*- и *m*-фаз (рис. 3.23а; рис. 3.24а). В ней же наблюдались наибольшие значения параметров a_c *c*-фазы, *b* и угла β_m *m*-фазы (рис. 3.23б, рис. 3.24б). При указанных характеристиках керамика, прессовавшаяся при $U_{УЗВ}=50$ В, обладала наибольшими значениями плотности, H_v , K_{1c} (рис. 3.17).

Следовательно, в диапазоне размеров зёрен более 0,5 мкм фактором, определяющим механические свойства циркониевой керамики, является фазовый состав и параметры элементарных ячеек фаз, но не размер зёрен.

Из полученных результатов следует, что для достижения наибольших значений механических свойств циркониевой керамики, спекаемой в вакууме, оптимальным является сухое УЗ-компактирование при $U_{УЗВ}=50$ В ($A=5$ мкм) в течение 10 минут, когда достигается наибольшее содержание *c*-фазы.

Обращает на себя внимание факт коррелированного поведения параметров *m*- и *c*-фазы в каждом из исследуемых керамических образцов. При возрастании угла β_m *m*-фазы происходит монотонный рост параметра a_c кубической фазы (рис. 3.26а), причем при наименьших β_m и a_c ($U_{УЗВ}=25$ В) получены минимумы механических свойств, а при наибольших β_m и a_c ($U_{УЗВ}=50$ В) – максимумы тех же свойств. Очевидно, это связано с мартенситными превращениями в кристаллитах керамики.

Поскольку каждая экспериментальная точка на рис. 3.26а получена по данным для *m*- и *c*-фаз, которые присутствуют в соответствующем образце, то важным является одновременное сосуществование в каждом образце зёрен или кристаллитов разных фаз (*m* и *c*) с соотношением указанных параметров (β_m и a_c), подчиняющихся определённой зависимости. В координатах $(\beta_m/a_c)=f(\beta_m)$ эта зависимость имеет линейный вид с высоким коэффициентом корреляции $R^2=0,9997$ (рис. 3.26б).

Как указывалось, микронапряжения и размеры кристаллитов зависят от β_m нелинейно и даже немонотонно (рис. 3.25). Тогда есть основания полагать, что линейная зависимость $(\beta_m/a_c)=f(\beta_m)$ связана не со взаимным влиянием друг на друга нанокристаллитов *m*- и *c*-фаз (через механизмы изменения их размеров при мартенситных превращениях и через механизмы межкристаллитных микронапряжений). Одна из возможных

причин возникновения линейной зависимости $(\beta_m/a_c)=f(\beta_m)$ – сосуществование *m*- и *c*-фаз в одном нанокристаллите, где изменения параметров одной фазы непосредственно и с определенной закономерностью влияют на параметры второй фазы без участия межкристаллитных (и тем более межзёренных) границ и микронапряжений на этих границах.

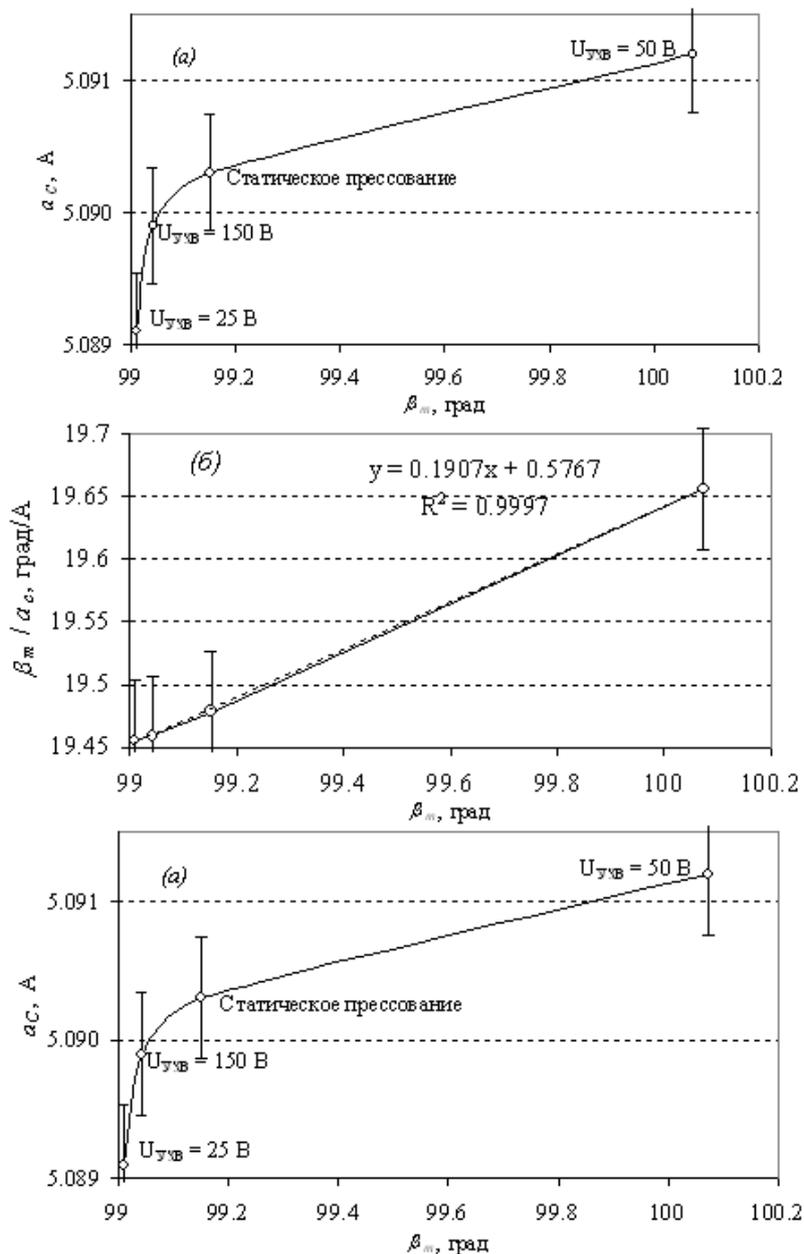


Рис. 3.26. Изменение параметра a_c *c*-фазы от изменения угла β_m *m*-фазы ZrO_2 в образцах керамики

В работах[81, 129, 130] более подробно обсуждается возможность сосуществования нескольких фаз в одной наночастице. В данном случае

также наблюдаются признаки присутствия двух фаз в одном нанокристаллите исследуемой керамики.

Таким образом, установлено, что УЗ-компактирование обеспечивает достижение наибольшей плотности прессовок из нанопорошков, когда колебательное смещение частиц порошка не превышает их размеры.

Свойства керамики определяются уже на стадии компактирования прессовок. Плотность и механические свойства керамических образцов зависят от плотности компактов, спрессованных под УЗ-воздействием.

При УЗ-компактировании нанопорошков YSZ существует оптимум радиально подведенных УЗ-колебаний и для исследуемых образцов он находится в области амплитуд $5 \div 10$ мкм ($U_{УЗВ} = 50 \div 75$ В), действующих в течение 10 минут, когда достигается наибольшее содержание *c*-фазы.

При спекании керамики после прессования под УЗ-воздействием рост зерен ингибируется.

УЗВ при компактировании нанопорошков влияет на параметры структуры кристаллитов в спечённой керамике.

Микронапряжения в кристаллитах *m*-фазы релаксируют после спекания О- и УЗ-керамики; микронапряжения *t*-фазы релаксируют только в УЗ-керамике (спечённой после УЗ-прессования).

В диапазоне размеров зёрен более 0,5 мкм фактором, определяющим механические свойства циркониевой керамики, является фазовый состав и параметры элементарных ячеек фаз, но не размер зёрен.

Одна из возможных причин возникновения линейной зависимости $(\beta_m/a_c) = f(\beta_m)$ – сосуществование *m*- и *c*-фаз в одном нанокристаллите, где изменения параметров одной фазы непосредственно и с определенной закономерностью влияют на параметры второй фазы без участия межкристаллитных (и тем более межзёренных) границ и микронапряжений на этих границах.

3.6. Влияние УЗ-прессования нанопорошков YSZ на твёрдость, прочность и ударную вязкость керамики

Механические свойства керамики Y-ЦТП с фактором формы $t=0,6$, спечённой в атмосфере воздуха при 1650 °С, измерялись по методикам описанным в работах [124, 127].

На рисунке 3.27 представлена зависимость микротвёрдости образцов H_v от параметров прессования нанопорошка YSZ ($W_+ = 0-3$ кВт при $P = 744$ МПа).

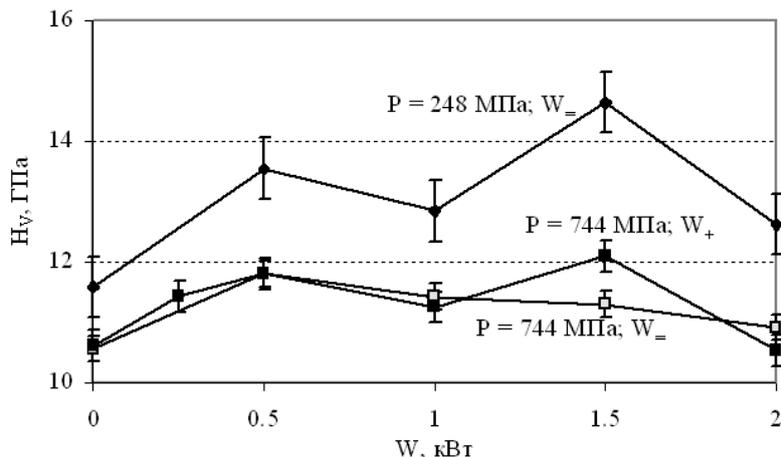


Рис. 3.27 Микротвёрдость Y-ТЦП нанокерамики ($t=0,6$), спечённой из прессовок, компактировавшихся под воздействием радиально- и продольно-подведённых УЗ-колебаний (соответственно, W_+ и W_-). Нагрузка индентирования $F=3Н$

Максимальная плотность керамики в диапазоне $W_+=0,5-1,5$ кВт коррелирует с $H_{vmax}=12,1$ ГПа при $W_+=1,5$ кВт (рис. 3.27). Минимальные значения этих параметров наблюдались для образцов, спрессованных без УЗК ($W=0$ кВт) и при высоких уровнях УЗК ($W=2-3$ кВт) [97].

На рисунке 3.28 представлены зависимости критического коэффициента интенсивности напряжений (ударной вязкости) K_{Ic} от нагрузки индентирования F . Расчеты проводились по формулам Ниахары и Эванса. Из анализа зависимостей (рис. 3.28) следует, что в образцах исследуемой керамики максимальное значение коэффициента интенсивности напряжений $K_{Ic} \approx 17$ МПа (по модели Эванса) наблюдалось в случае УЗ-прессования образцов при $W_+=1$ кВт.

Приведенные на рисунках 3.15, 3.18 результаты подтверждают вывод о наличии оптимального уровня мощности УЗК $W_+=1$ кВт при прессовании нанопорошков YSZ, который способствует не только плотному прессованию порошка, но и обеспечивает минимальный уровень внутренних напряжений в прессовке, спекание керамики с высокой твердостью и ударной вязкостью [106].

На рисунках 3.27–3.29 представлены зависимости механических свойств керамики Y-ЦТП ($t=0,12$), спечённой в воздушной атмосфере при температурах 1650 и 1690 °С: микротвёрдость, трещиностойкость, изгибная прочность. Эти зависимости указывают на то, что с ростом давления прессования и температуры спекания прочностные характеристики O-керамики с малым фактором формы $t=0,12$ имеют тенденцию к возрастанию.

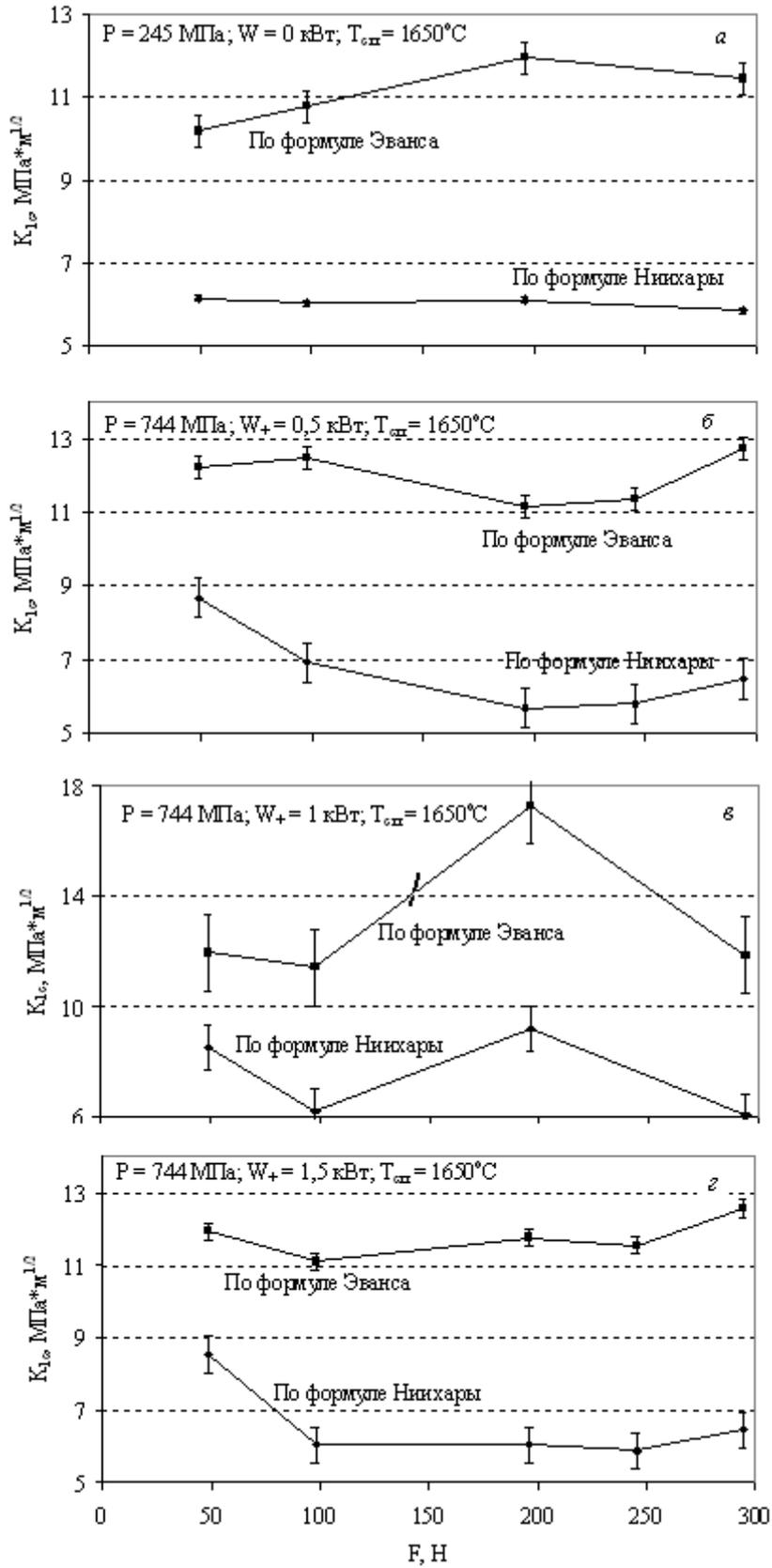


Рис. 3.28. Ударная вязкость О-керамики (а) У-ТЦП $t=0,6$; УЗ-керамики, $W_+=0,5$ кВт (б); 1 кВт (в); 1,5 кВт (г)

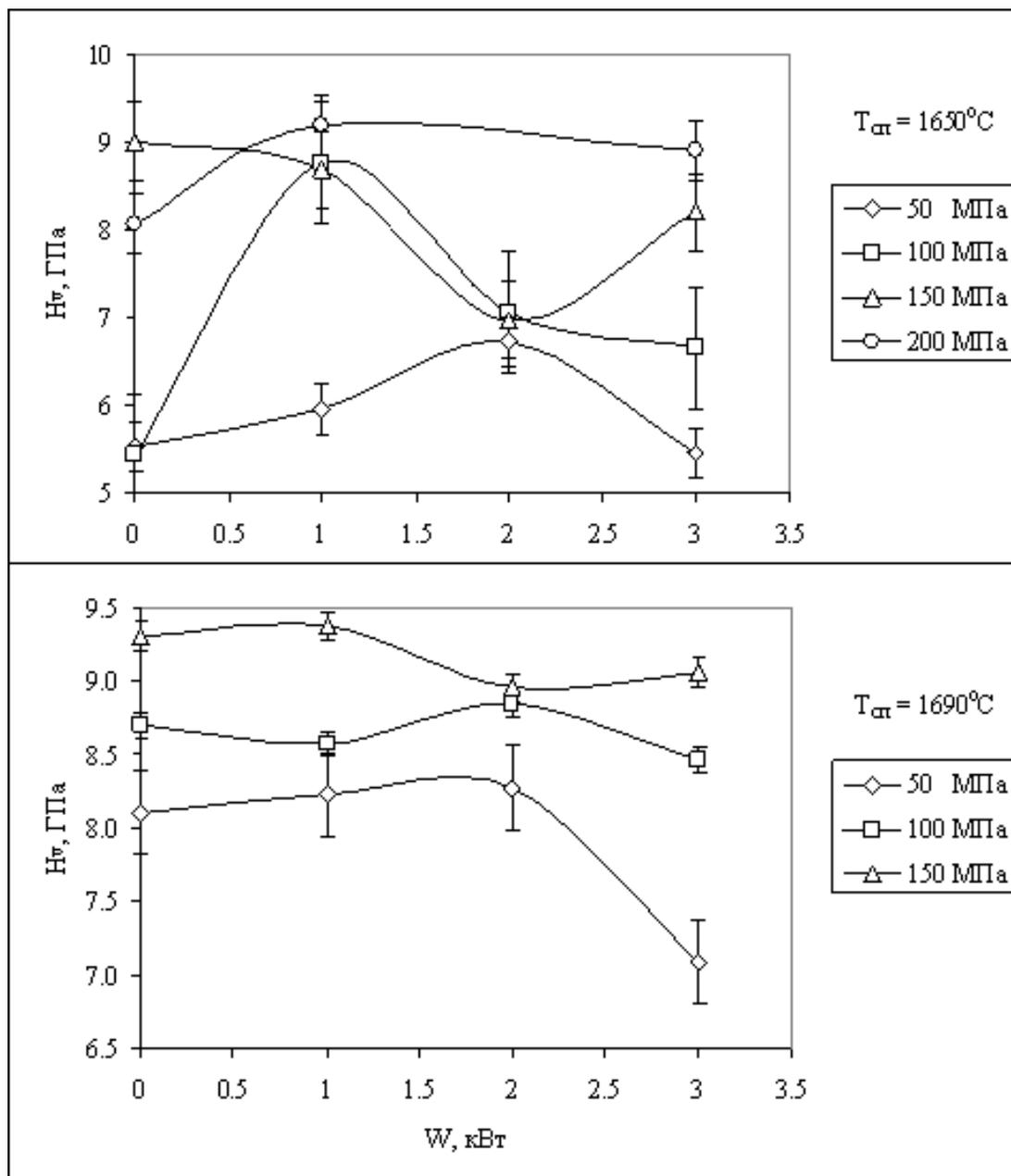


Рис. 3.29. Микротвёрдость Y-ЦТП керамики с $t=0,12$, спечённой в воздушной среде при 1650°C (а) и 1690°C (б)

Влияние УЗВ при прессовании нанопорошков YSZ на прочностные свойства спекаемой керамики носит немонотонный характер, что связано с квазирезонансными эффектами при УЗ-компактировании. Возможно как улучшение, так и ухудшение механических свойств керамики Y-ТЦП. Оптимизацией режимов ультразвукового компактирования (мощность УЗВ, давление прессования) и температуры спекания возможно достичь наибольших прочностных свойств керамических образцов по отношению к параметрам О-керамики.

В УЗ-керамике с низким значением фактора формы $t=0,12$ по отношению к О-керамике возможно на 40 % повысить микротвёрдость (рис. 3.29а – $P=100$ МПа, $W+=1$ кВт) и трещиностойкость (рис. 3.30а,б – $P=50$ МПа, $W+=3$ кВт), на 30 % – изгибную прочность (рис. 3.31б – $P=100$ МПа, $W+=2$ кВт).

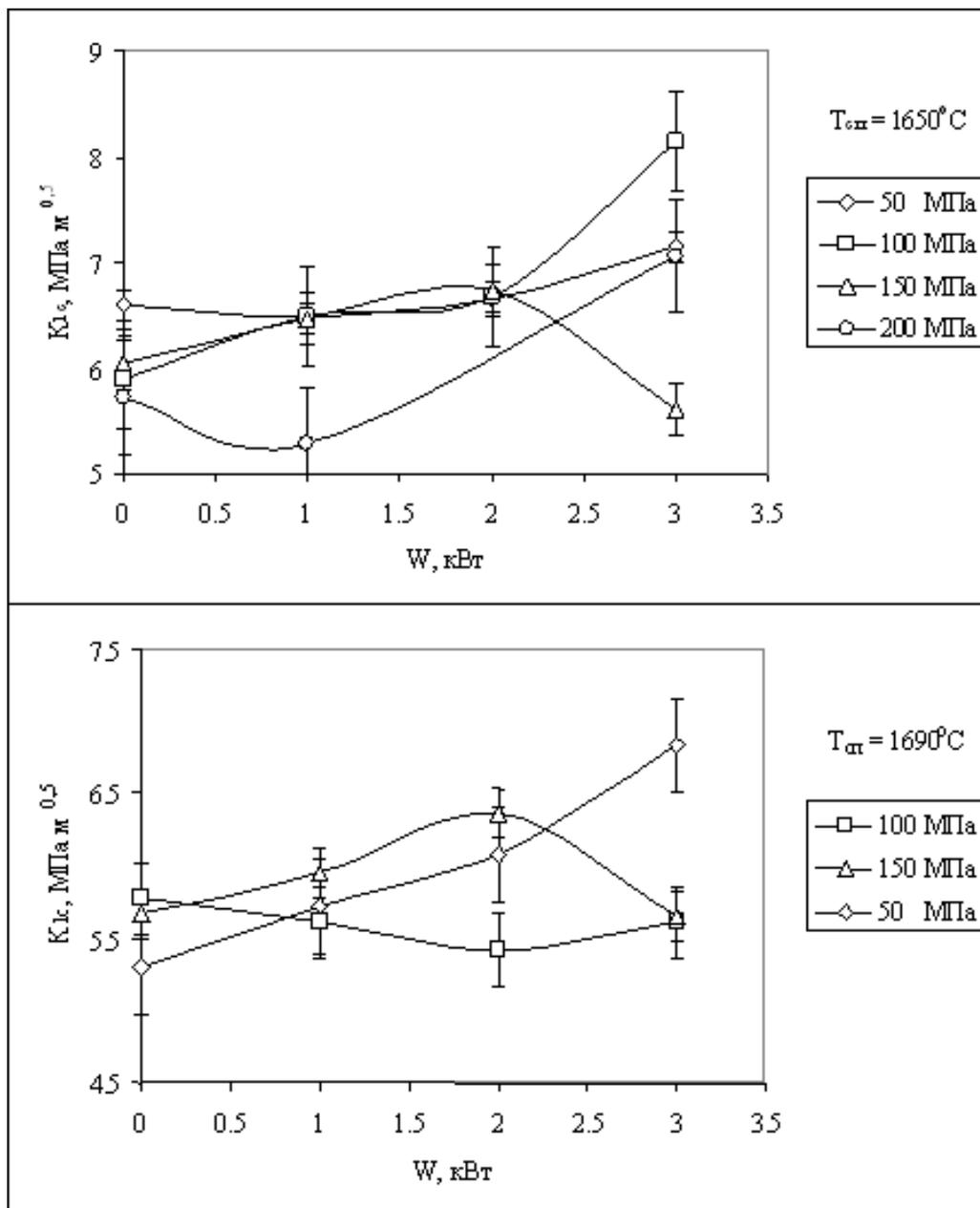


Рис. 3.30. Трещиностойкость Y-ЦТП керамики с $t=0,12$, спечённой в воздушной среде при 1650°C (а) и 1690°C (б)

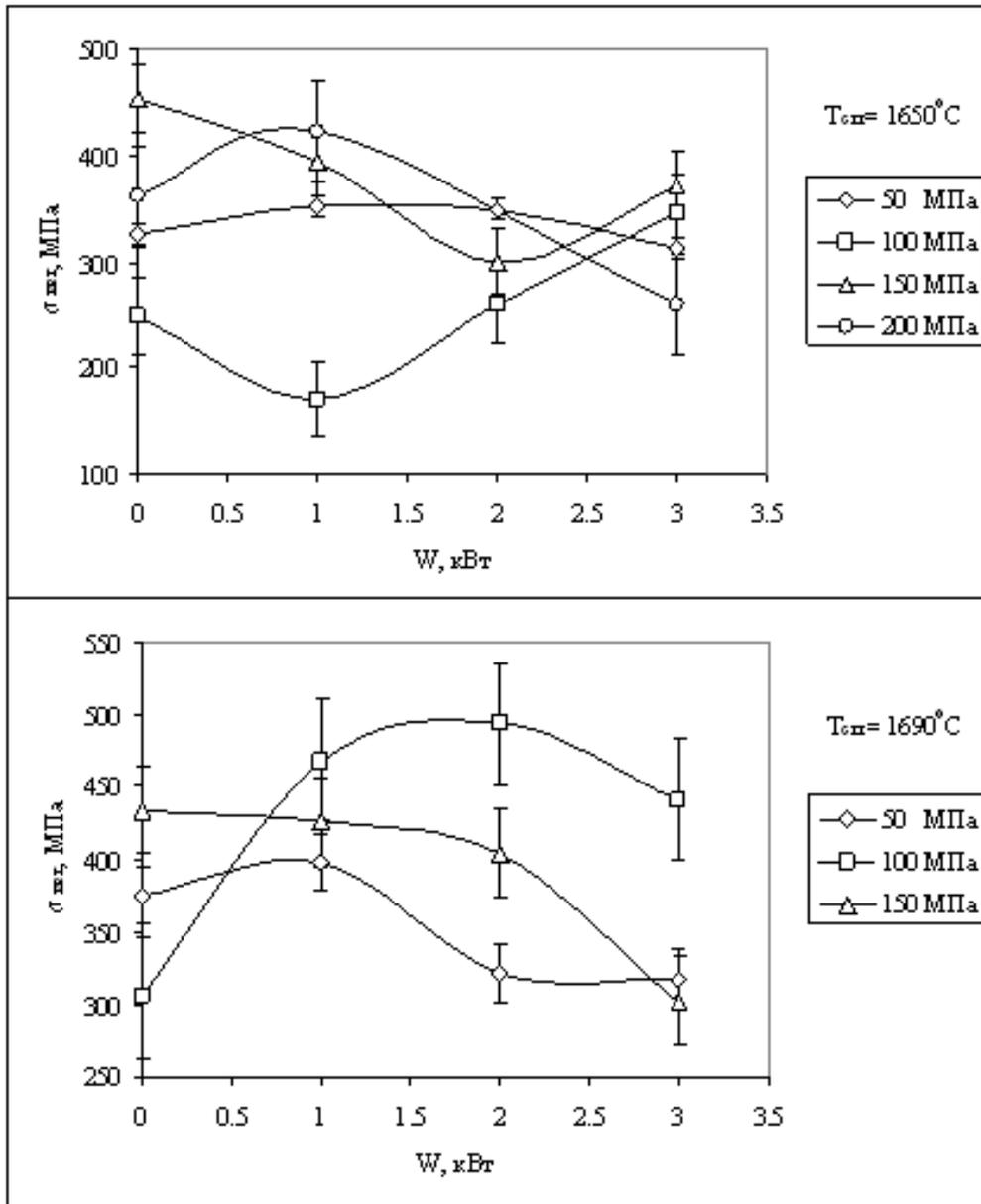


Рис. 3.31. Изгибная прочность Y-ЦТП керамики с $t=0,12$, спечённой в воздушной среде при 1650°C (a) и 1690°C (б)

3.7. УЗ-компактирование пьезокерамики $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$

Пьезоэлектрические свойства функциональной пьезокерамики существенно зависят от качества её структуры.

В предыдущих разделах показано, что УЗ-воздействие на прессуемый порошок YSZ в оптимальных режимах позволяет в спечённой керамике предотвращать рост зёрен, повысить равномерность плотности по объёму.

В данном разделе проанализировано влияние ультразвукового воз-

действия в процессе сухого прессования порошка $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ и стандартного порошка ЦТС-19 на структуру и пьезоэлектрические свойства спеченной керамики [137].

3.7.1. УЗ-компактирование порошка $\text{Pb}(\text{Zr},\text{Ti})\text{O}_3$ и качество спечённой керамики

Исследуемый порошок цирконата-титаната свинца производства Сибирского химического комбината (марки ЦТССт5) изготавливался методом плазменной денитрации растворов. Порошок представлял собой многофазную систему, состоящую из твердого раствора $\text{Pb}(\text{Zr}_{0,54}\text{Ti}_{0,46})\text{O}_3$, не прореагировавших оксидов свинца, циркония, титана и неразложившихся нитратов. Частицы порошка также имели сложную морфологию: сферы фазы ЦТС со средним размером 100 нм и в меньшем количестве – поликристаллические пленки со средним размером 300 нм; частицы PbO со средним размером 14 нм; поликристаллические пленки ZrO_2 со средним размером кристаллитов 9 нм. Фаза TiO_2 , как и PbO , представлены наноразмерными включениями, распределенными в фазе твердого раствора ЦТС. Визуально и под оптическим микроскопом в порошке наблюдались крупные агломераты размером 10–100 мкм [136].

Прессовки имели фактор формы $t=h_p/R_p=3/5=0,6$. Сухое прессование проводилось как в статическом режиме, так и под воздействием радиально-подведённых УЗК ($W=1$ кВт) (рис. 3.1).

Одностороннее сухое прессование нанопорошка ЦТССт5 проводилось также в цилиндрической ультразвуковой пресс-форме диаметром 14 мм (рис. 3.2), до давлений $P \approx 318, 398, 478$ и 796 МПа. В этом случае фактор формы прессовок составлял величину $t_p=h_p/R_p=2,5/7=0,35$.

Спекание прессовок проводилось при температуре $T_{\text{сп}}=1250$ °С в течение 2 часов со скоростью изменения температуры 300 С/час, при атмосферном давлении в керамическом контейнере в присутствии лома прессовок того же материала в качестве донора летучих компонентов. Качество прессовок и спечённой керамики оценивалось по количеству брака на всех этапах изготовления и по величине их абсолютной плотности. Для каждого режима прессования изготавливалось по 6–7 образцов.

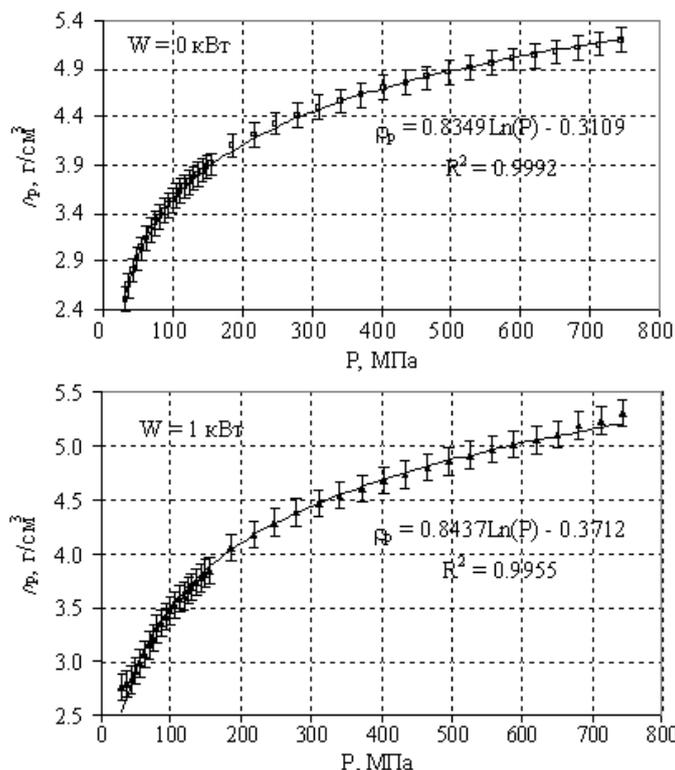


Рис. 3.32. Кривые уплотнения нанопорошка ЦТССт5, построенные при сухом статическом прессовании порошка (а) и при УЗ-прессовании (б); $W_+ = 1$ кВт. Фактор формы прессовок $t = 0,6$

Таблица 3.10

Средняя абсолютная плотность образцов из порошка ЦТС ($\pm 0,05$ г/см³)

W, кВт	Образцы до спекания (прессовки)				Образцы после спекания (керамика)			
	P, МПа				P, МПа			
	318	398	478	796	318	398	478	796
0	5.38	5.52	5.59	5.87	7.01	7.26	7.27	7.22
1	-	-	5.53	5.87	-	-	7.21	7.26
2	-	-	-	5.87	-	-	-	7.25
3	-	-	-	5.88	-	-	-	7.23

Для определения оптимальной величины давления статического прессования проводилось компактирование серии образцов до различных значений давления прессования P . Были выявлены следующие особенности.

- В диапазоне $P = 318\text{--}398$ МПа количество бракованных прессовок достигало 50%. Характер разрушения – перпендикулярные оси прессования трещины расслоения при извлечении изделия из пресс-формы, и реже – трещины раздавливания, параллельные оси прессования, при

снятии давления. Повышение давления до 796 МПа позволило снизить брак до 20%.

- Плотность прессовок, спрессованных в статическом режиме ($W=0$ кВт) монотонно растет в зависимости от давления прессования (рис. 3.33).

- Плотность тех же образцов после спекания в пределах точности измерений не меняется для образцов, спрессованных при $P > 398$ МПа (рис. 3.33). Оптимальное значение давления прессования $P=796$ МПа определено по критерию минимального процента брака спечённых образцов.

УЗ-прессование нанопорошка ЦТС проводилось до давления $P=796$ МПа при $W=1, 2$ и 3 кВт. Величина брака для озвученных образцов не превысила 10%.

Обращает на себя внимание факт, что подобно УЗ-прессовкам из нанопорошков YSZ наибольшая плотность ЦТС-керамики достигается в образцах, прессовки которых имели невысокую плотность (рис. 3.33 $W=1$ кВт).

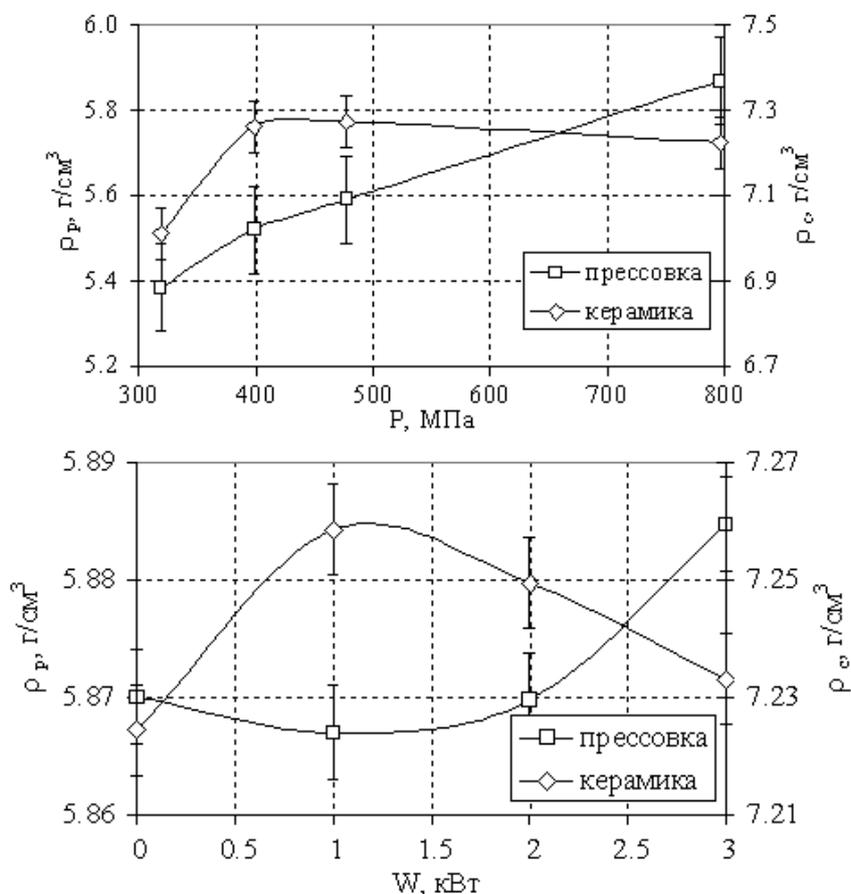


Рис. 3.33. Плотность прессовок и керамики из УДП ЦТССт5, изготовленных статическим (а) и УЗ-прессованием при $P=796$ МПа (б). $t=0,35$.

Спекание прессовок нанопорошка ЦТССт5 проводилось двумя способами, отличавшимися укладкой образцов и материалом донорного вещества [132–133].

По первому способу образцы укладывались друг на друга в стопки, которые устанавливались на подложки из поликора (Al_2O_3). В качестве доноров летучих компонентов в контейнер помещались прессовки из стандартного порошка ЦТС-19. После спекания прессовки имели характерный дефект (мелкие редкие трещины) на открытых (боковых) поверхностях. Поверхности, которые при спекании были закрыты (торцевые поверхности прессовок в стопке) видимых дефектов не имели, цвет керамики в этих местах более тёмный, чем на открытых поверхностях (рис. 3.34а).

Причина возникновения трещин и изменения цвета заключается в интенсивном обеднении открытых поверхностных слоёв по содержанию летучего компонента (PbO). В результате нарушения требуемой стехиометрии в указанных областях в процессе спекания образуется фаза, физические свойства которой (плотность, прочность, ТКР) отличаются от свойств фазы основного объёма керамической таблетки. Кроме того, усадка при спекании обеднённых слоёв выше, чем основной фазы, вследствие потери вещества и возникновения пор. Указанные обстоятельства приводят к растрескиванию образцов на границах стехиометрической и нестехиометрической фаз.



Рис. 3.34. Характер макродефектов в образцов керамики из нанопорошка ЦТССт5 после спекания.

Во втором способе спекания в качестве донора летучих компонентов использовались прессовки того же нанопорошка ЦТССт5, которые помещались вокруг спекаемых образцов со всех сторон на минимальном расстоянии. В результате спекания были получены образцы керамики с меньшим количеством поверхностных дефектов и с большей средней плотностью. Отличие цвета открытых поверхностных слоёв менее выражено (рис. 3.34б) Таким образом, исследования процессов изготовления пьезокерамики на основе нанопорошка ЦТССт5 состава

Pb(Zr_{0,54}Ti_{0,46})O производства Сибхимкомбината позволяют сделать следующие выводы.

Исследуемый нанопорошок имеет технологические параметры, затрудняющие его прессуемость традиционными способами прессования (высокое упругое последствие, низкая сцепляемость частиц порошка друг с другом). Изготовление бездефектных прессовок затруднено из-за наличия в исходном порошке большого количества крупных жёстких агломератов.

- Наиболее качественные прессовки изготавливались при высоком давлении прессования (796 МПа).

- УЗ-прессование уменьшает количество прессовок с макродефектами (трещинами, отслоениями и т.п.) с 50% до 10%.

- Оптимальной УЗ-мощностью являлось значение $W=1$ кВт при которой плотность спечённой керамики повышалась до $7,26$ г/см³.

Спекание прессовок исследуемого нанопорошка целесообразно проводить в плотно закрытом контейнере, в присутствии большого количества доноров из того же нанопорошка. В качестве подложек хорошо проявляет себя поликор.

3.7.2. УЗ-компактирование стандартного порошка ЦТС-19 и свойства спечённой пьезокерамики

Изготовление образцов пьезокерамики при определённых оптимальных значениях давления и уровня УЗВ проводилось в ультразвуковой пресс-форме диаметром 10 мм. Из нанопорошка ЦТС-19 прессовались образцы диаметром ~10,1 мм, высотой ~2,5 мм. Одноосное сухое прессование проводилось при давлении 744 МПа как без УЗ – воздействия (0-образцы), так и при подведении УЗ-колебаний мощностью 1,5 кВт (УЗ-образцы).

Керамика спекалась при температурах $T_{сп}=1100$ °С, 1150 °С, 1200 °С и 1250 °С. В диапазоне температур спекания от 1100 °С до 1150 °С плотности 0- и УЗ-керамики ЦТС-19 в пределах погрешности измерений не отличаются друг от друга (Рис3.35). Для обоих типов образцов наблюдалась максимальная усадка по диаметру при 1150 °С и отрицательная усадка по высоте (увеличение высоты, приводящее к снижению плотности) при температурах выше 1200 °С для УЗ-керамики и при 1250 °С для 0-керамики. Следует отметить, что для УЗ-керамики температура спекания 1150 °С является «пороговой», при которой усадка по диаметру максимальна, а усадка по высоте почти равна нулю. При повышении $T_{сп}>1150$ °С происходит расширение УЗ-керамики по высоте,

вследствие чего плотность уменьшается несколько интенсивнее, чем для 0-керамики (рис. 3.36а,б).

Исследования микроструктуры керамики ЦТС показали существенное влияние УЗ – воздействия (рис. 3.7 и 3.38). Зерна наименьших размеров с выраженной кристаллической огранкой формировались при меньших температурах спекания для обоих типов образцов («0-образцов» – сформованных статическим прессованием и «УЗ-образцов» – спрессованных под УЗВ). Зерна УЗ-образцов были меньше, чем в 0-образцах, за исключением спекания при 1250 °С. Поскольку чем меньше зерна и выше плотность керамики, тем выше гомогенность ее структуры и прочностные свойства, то полученные результаты указывают на возможность формирования более однородной структуры пьезокерамики ЦТС при использовании метода УЗ-прессования.

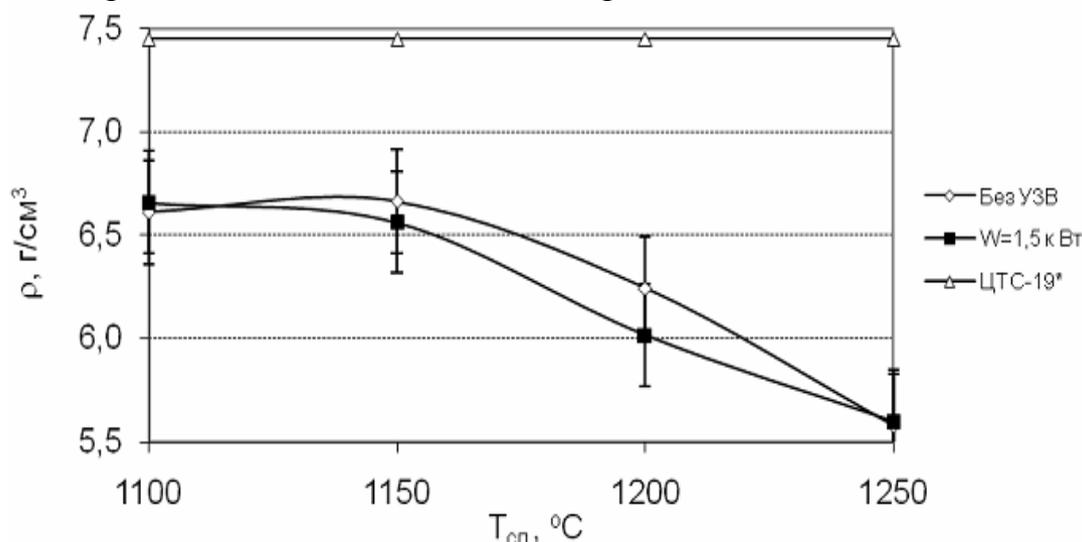


Рис. 3.35. Плотность керамики ЦТС–19 в зависимости от температуры спекания. ЦТС – 19* – значение плотности промышленной керамики ЦТС-19 (7,45 г/см³) [134]

Как отмечалось выше, спекание керамики ЦТС-19 при 1150 °С приводило к максимальной усадке по диаметру; усадка по высоте почти не наблюдалась ($\delta H \approx 0$), а плотность керамики была наибольшей (рис. Рис3.35). В этих образцах (УЗ-2 и 0-2) отмечено появление несколько более крупных зерен, чем в образцах, спекавшихся при 1100 °С (УЗ-1 и 0-1), но площади большинства зерен не превышали 10 мкм². При более высоких температурах спекания зерна существенно укрупнялись. Однако, при всех исследованных температурах спекания в УЗ-образцах формировались более мелкие зерна, чем в соответствующих 0-образцах (рис. 3.37, 3.38).

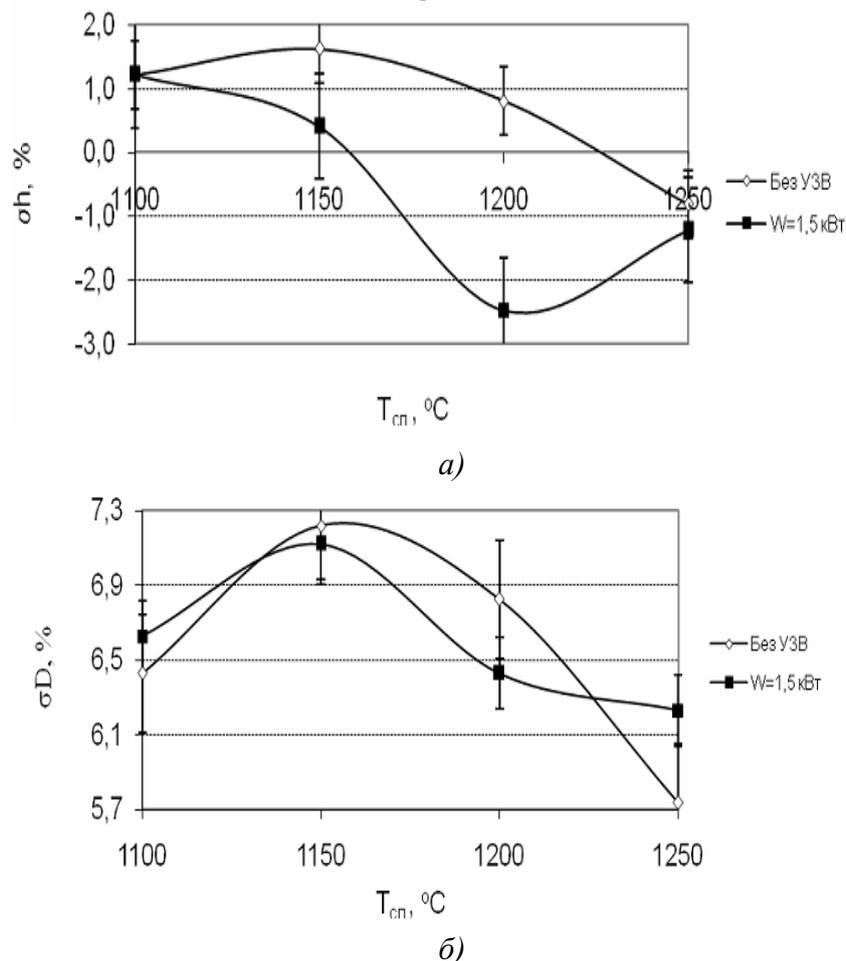


Рис. 3.36 (а) – усадка по высоте σH , (б) – усадка по диаметру σD пьезокерамики ЦТС-19

Полученные результаты указывают на то, что влияние мощного ультразвука на прессуемый стандартный порошок ЦТС-19 происходит не по механизму активации диффузионных процессов спекания, а через изменение акустических свойств частиц порошка в компакте, которое в наибольшей степени проявляется в зернах керамики, спеченной при 1150 °C.

При температурах спекания 1200 °C и 1250 °C плотность всех экспериментальных образцов пьезокерамики уменьшалась, с чем коррелирует уменьшение значений большинства пьезоэлектрических свойств и отсутствие влияния ультразвукового компактирования.

Максимальная плотность достигается при температуре спекания образцов 1150 °C, тогда как для достижения такой же плотности в УЗ-образцах достаточно 1100 °C.

УЗ-прессование керамического порошка способствует формированию микроструктуры пьезокерамики с меньшими размерами зерен, что

указывает на возможность формирования более однородной структуры пьезокерамики.

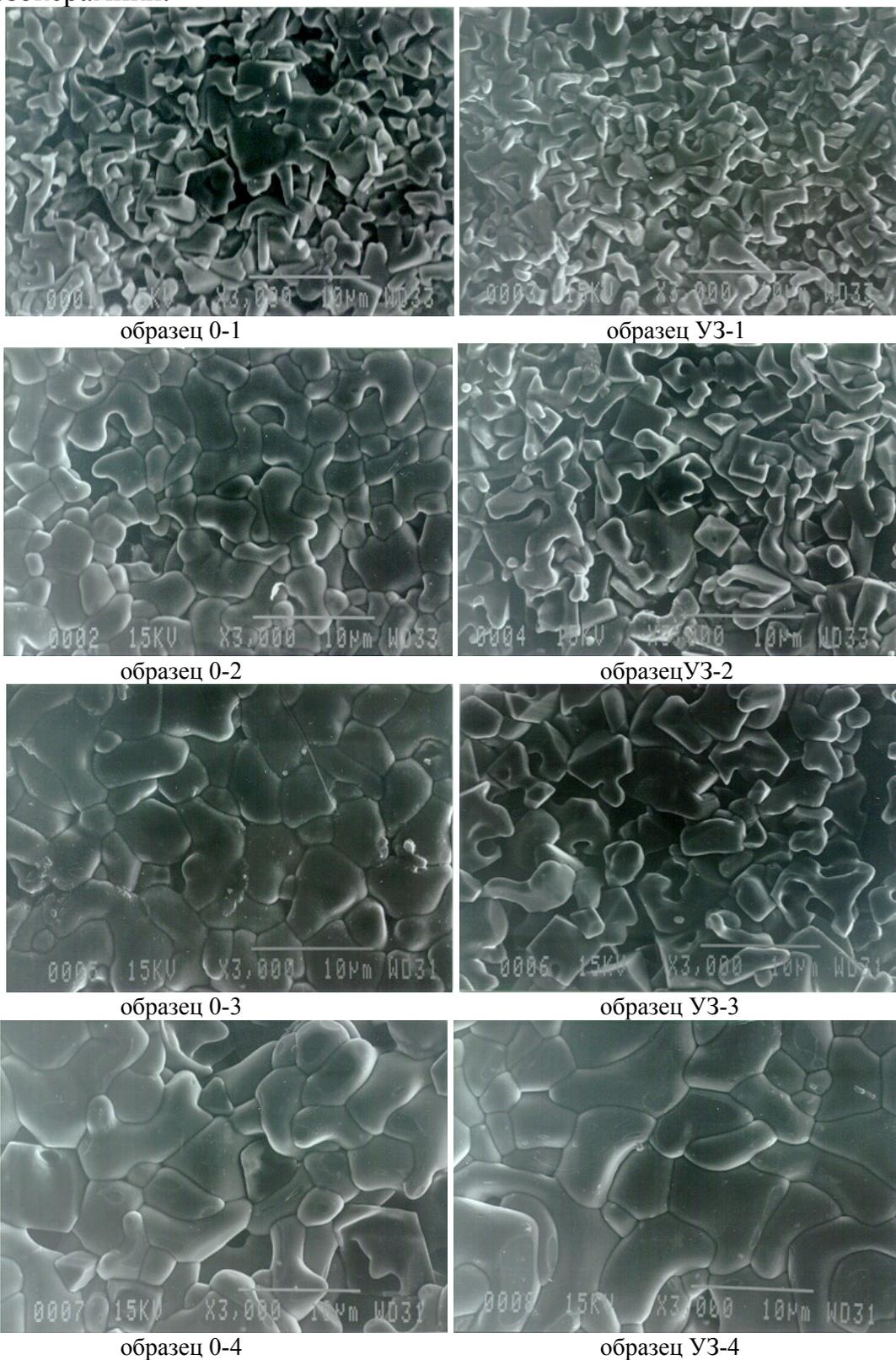


Рис. 3.37 Микрофотографии поверхностей скола образцов керамики ЦТС–19

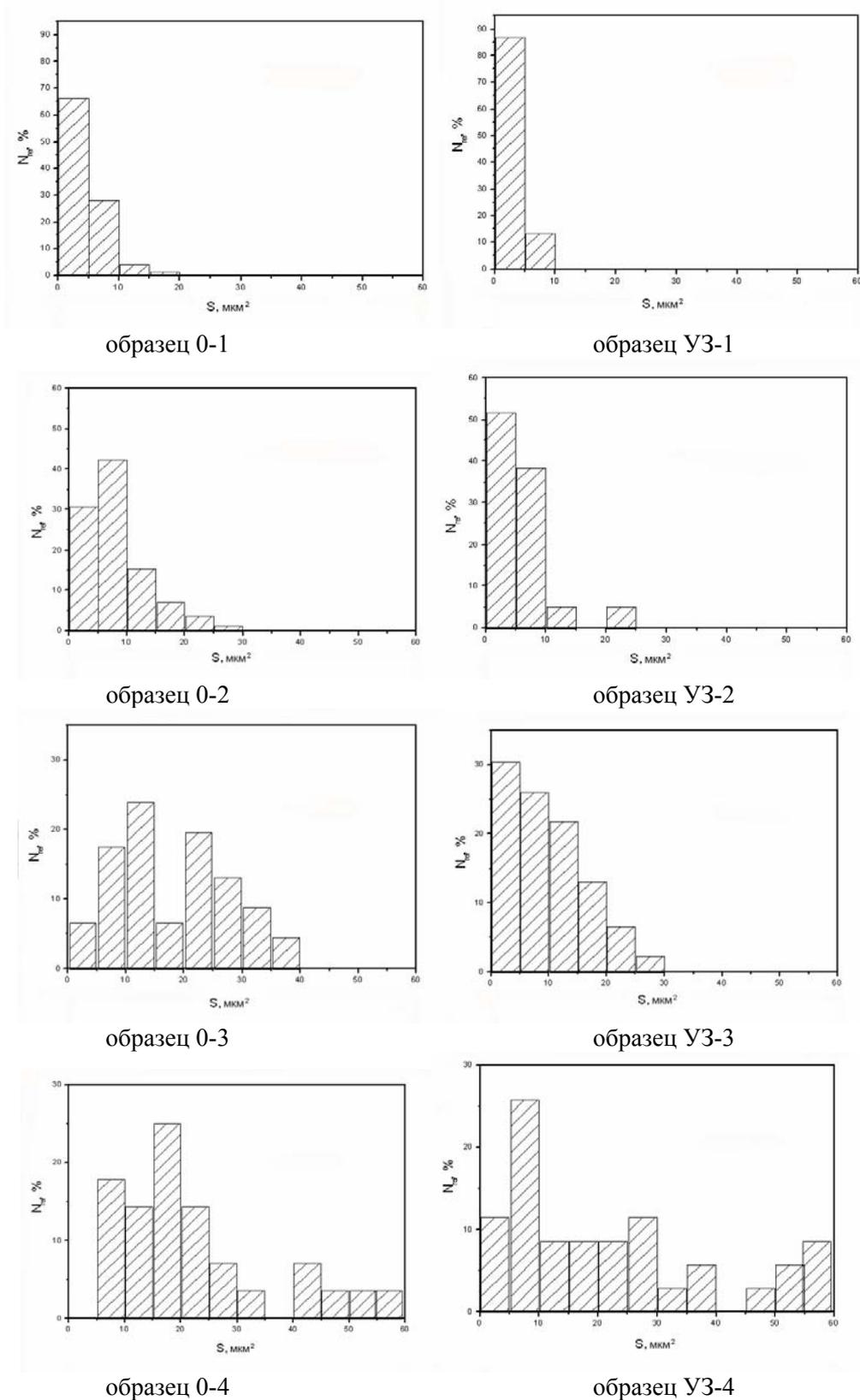


Рис. 3.38 Гистограммы распределения площадей сечений зерен для образцов ЦТС–19 (рис. 3.37), N_{rel} – относительное содержание на микрофотографии зерен с данной площадью сечения (распределение зёрен по размерам)

Для определения возможности компактирования пьезокерамических изделий с применением способов сухого компактирования были изготовлены прессовки из порошков системы ЦТС (ЦТС-19, ЦТБС-3, ПКЛ-1),

В отличие от применяемой промышленной технологии на основе формования со связками и пластификаторами, проводилось сухое одноосное статическое прессование указанных порошков без их предварительной пластификации

Спекание керамики и измерение электрофизических параметров проводилось в стандартных режимах. Влияние ультразвукового компактирования порошка ЦТС–19 проявляется на наиболее важные пьезоэлектрические свойства спеченной керамики: механическую добротность Q_m и относительную диэлектрическую проницаемость $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$. В УЗ-образцах эти параметры изменяются на величины, большие экспериментальной погрешности по сравнению с 0-образцами, в случае спекания пьезокерамики при 1150 °С (рис. 3.39а,б).

Необходимо отметить превышение полученных значений механической добротности Q_m у всех УЗ-образцов и в образцах 0-керамики (за исключением спекавшейся при 1150 °С) над этим параметром для промышленной керамики ЦТС-19 [134].

Результаты измерения электрофизических параметров керамики, изготовленной таким образом, показывают, что плотность модельных прессовок выше чем, в серийном производстве. Формование изделий по технологии сухого компактирования НОИЦ «Наноматериалов, нанотехнологий» ТПУ позволяет получить пьезоэлементы из материала ЦТС-19 с электрофизическими параметрами в соответствии с требованиями аттестации. Электрофизические параметры полученной пьезокерамики (такие, как $tg\delta$ и $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$) превосходят соответствующие параметры пьезокерамики ЦТС–19, серийно выпускаемой (табл.3.11)

Таблица 3.11

Критические характеристики пьезокерамики системы цирконата-титанат свинца по данным некоторых отечественных и зарубежных производителей [134]

Материал	Производитель	Ссылка	ρ_k г/см ³	$tg\delta$	$\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$	Q_m
ЦТС-19		[134]	7,8	0,030	1400	70
ЦТС-19	ООО «Аврора-ЭЛМА»	http://elma.vlink.ru	7,6	0,03	1650	90
ЦТС-19	ОАО «Элпа»	www.elpapierzo.ru	7,5	0,025	1750	80

Таблица 3.12

Критические характеристики пьезокерамики ЦТС, изготовленной НОИЦ «Наноматериалов, нанотехнологий» ТПУ по технологии сухого компактирования порошков с применением ультразвукового воздействия

Материал	Производитель	$T_{сп}$	$\rho_{кз}$ г/см ³	$tg\delta$	$\varepsilon^m_{33/\varepsilon_0}$	Q_m	$d_{зеп}$ МКМ
ЦТС-19 ХП (сухое прессование)	НОИЦ «Наноматериалов, нанотехнологий» ТПУ	1200	6,2	0,012	2392	123	3,56
		1250	5,6	0,011	3015	94	4,03
1200		6,0	0,012	2064	123	2,92	
1250		5,6	0,012	2751	143	4,28	

Полученные данные показывают, что плотность модельных прессовок выше чем, в серийном производстве. Формование изделий по технологии сухого компактирования НОИЦ «Наноматериалов, нанотехнологий» ТПУ позволяет получить пьезоэлементы из материала ЦТС-19 с электрофизическими параметрами в соответствии с требованиями аттестации. Электрофизические параметры полученной пьезокерамики (такие, как $tg\delta$ и $\varepsilon^T_{33/\varepsilon_0}$) превосходят соответствующие параметры пьезокерамики ЦТС-19, серийно выпускаемой.

Таким образом, в ходе разработки методов изготовления пьезокерамики заданной формы и структуры из нанопорошков ЦТС показано, что сухое УЗ-компактирование нанопорошков эффективно влияет на распределение пор в спеченной керамике и способствует формированию гомогенной структуры прессовок и керамики.

В процессе исследований было установлено, что УЗ-прессование позволяет увеличить связность частиц нанопорошка ЦТС–19, но, несмотря на это, УЗ-воздействие не имеет существенного влияния на плотность спеченной пьезокерамики во всём исследованном диапазоне температур спекания. Полученные результаты указывают на то, что влияние мощного ультразвука на прессуемый стандартный порошок ЦТС-19 происходит не по механизму активации диффузионных процессов спекания, а через изменение акустических свойств частиц порошка в компакте. В наибольшей степени эти эффекты проявляются в зернах керамики, спеченной при 1150 °С. По всей вероятности, при этой температуре диффузионные процессы спекания керамики имеют оптимальную интенсивность, когда формируется микроструктура с оптимальным распределением зерен по размерам и с минимальными макродефектами структуры (такими, как локальные перенапряжения, скопления пор, трещины и

т.п.). Однако максимальная плотность УЗ-образцов достигается при 1100 °С, тогда как для полученных без УЗВ – при 1150 °С. Таким образом, УЗ - воздействие в процессе прессования способствует снижению температуры спекания керамики ЦТС-19.

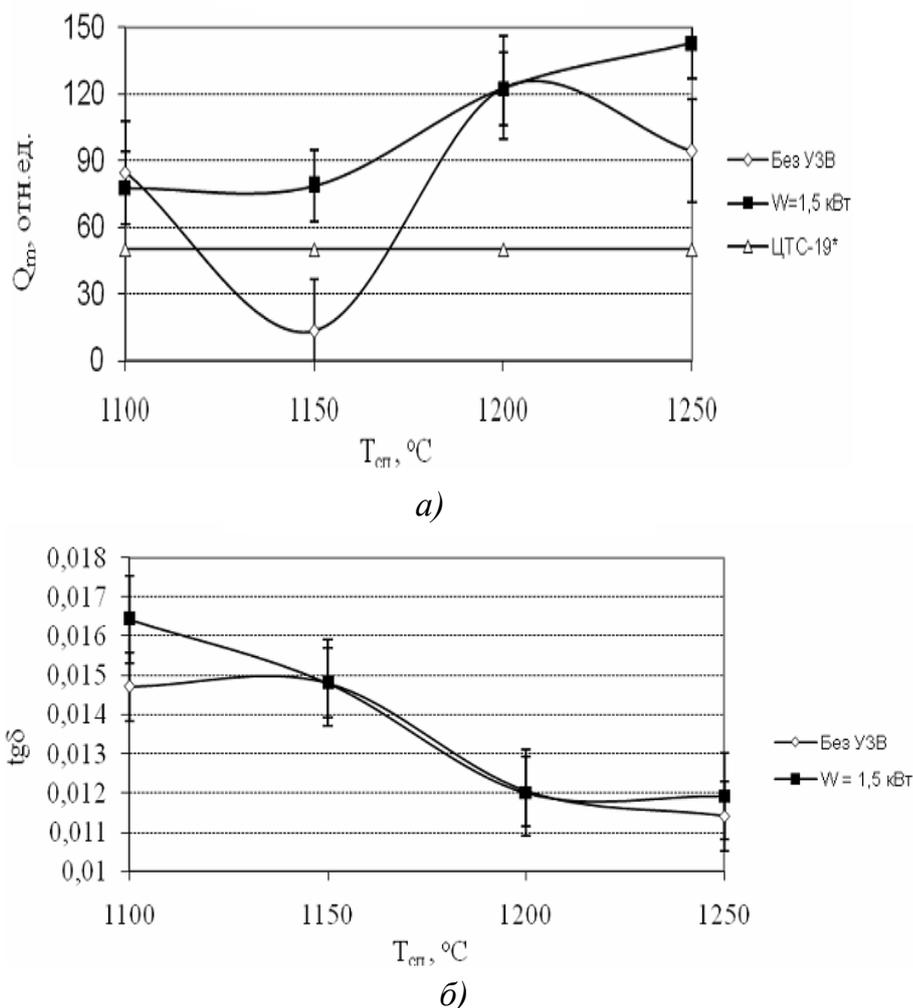


Рис. 3.39. Электрофизические характеристики пьезокерамики ЦТС-19 в зависимости от температуры спекания

Для керамики ЦТС-19 УЗ-прессование способствует формированию микроструктуры с меньшими размерами зерен и более узким их распределением, что указывает на формирования более однородной структуры пьезокерамики, кроме того, УЗ-прессование в оптимальных режимах позволяет снизить количество брака в производстве изделий с 20 до 10%.

В образцах пьезокерамики ЦТС-19 изготовленных сухим статическим прессованием как с применением УЗВ, так и без него, плотность прессовок достигает высоких значений, значительно больших 65%. Это необходимо для обеспечения в дальнейшем высокой плотности керамики

ки, большей или равной 95%. Однако, низкую плотность спечённой керамики ЦТС-19 можно объяснить неоптимальными условиями спекания, при котором происходило нарушение стехиометрии, обусловленное сублимацией свинца при температуре выше 925 °С [132].

Оптимальные режимы для керамики ЦТС-19, при которых достигнута максимальная плотность образцов и минимальный размер зерна: давление прессования – 744 МПа; мощность УЗВ – 1,5 кВт; температура спекания – 1100 °С; скорость подъёма температуры – 300 °С/ч; длительность спекания – 2 часа.

Таким образом, проведенные исследования позволяют сделать следующие выводы:

- УЗВ позволяет увеличить связность частиц нанопорошка ЦТС и позволяет снизить процент брака;
- УЗВ способствует снижению температуры спекания керамики ЦТС –19;
- для керамики ЦТС-19 УЗ-прессование способствует формированию наноструктурной керамики с меньшими размерами зерен ($d_{\text{ср}}$ от 0,09 до 0,71 мкм, т.е. от 90 до 710 нм) по сравнению с образцами, изготовленными без УЗВ;
- применение способов сухого компактирования позволяет получить пьезокерамику ЦТС-19 с параметрами $\text{tg}\delta$ от 0,01 до 0,015, $\varepsilon_{33}^T/\varepsilon_0$ от 2907 до 3015 и Q_m от 94 до 143, превосходящими соответствующие параметры пьезокерамики ЦТС-19 выпускаемой серийно; апробация заготовок пьезокерамики, изготовленных в НОИЦ «Наноматериалов, нанотехнологий» ТПУ методами сухого компактирования показала, что плотность прессованных заготовок выше, чем в серийном производстве; формование изделий по технологии НОИЦ «Наноматериалов, нанотехнологий» ТПУ позволяет получить пьезоэлементы из материала ЦТС-19 с электрофизическими параметрами в соответствии с требованиями по аттестации

3.8. Оптическая Nd³⁺+Y₂O₃ керамика из нанопорошков, спрессованных статическим давлением с ультразвуковым воздействием

В последние годы значительное внимание уделяется исследованиям, направленным на создания оптической керамики с использованием нанотехнологий. Такие керамики находят все более широкое применение в качестве активных элементов твердотельных лазеров [135], сцинтилляторов [136], жаро- и механопрочных окон, линз для объективов, драгоценностей и т.д.

Они обладают рядом несомненных преимуществ перед монокри-

сталлами того же состава: возможностью синтеза образцов существенно большего размера и введения в них активных центров с большей концентрацией, меньшими временами приготовления и ценой, возможностью создания многослойных образцов и т.д. При этом оптические характеристики керамик практически не уступают монокристаллам.

Впервые о создании лазерной керамики из $\text{Nd}^{3+}\text{Y}_2\text{O}_3$, т.е. керамики очень высокого качества, и получении в ней эффективной генерации лазерного излучения, сообщается в 1995 году в работе [137].

После этого данное научное направление начинает интенсивно развиваться во многих странах мира. Были сформулированы требования [135, 138], выполнение которых необходимо для синтеза оптических керамик высокого качества: использование материалов кубической сингонии, обеспечение межкристаллитных границ на уровне ~ 1 нм, содержание пор и включений в керамике должно быть $\leq 1-10$ млн⁻¹. Однако технология создания оптической керамики, обеспечивающая выполнение этих требований, оказалась настолько сложной, что, несмотря на длительный период весьма интенсивных исследований, в настоящее время на отечественных образцах керамик генерация вслед за Японией реализована только в России и Китае [135, 138].

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 [139], механические свойства керамики и, по всей вероятности, заслуживает большего внимания. В настоящее время при изготовлении оптических керамик для компактирования нанопорошков используются методы шликерного литья, изостатического [137], магнито-импульсного прессования [140]. Причем наиболее широкое применение для этих целей находит шликерное литье, поскольку позволяет с большей производительностью изготавливать образцы большого размера при меньших остаточных напряжениях. Однако данный метод тоже не лишен недостатков, что связано с присутствием в шликере дефлокулянтов, которые не всегда и не в полной мере удаляются из компактов при их отжиге и в качестве включений ухудшают качество керамики.

В этой связи исследуется возможность синтеза оптически прозрачных керамик $\text{Nd}^{3+}\text{Y}_2\text{O}_3$ и Y_2O_3 в технологической цели, где в отличие от ранее известных подходов, компактирование проводилось методом одноосного статического прессования с ультразвуковым воздействием на уплотняемый нанопорошок [141].

Этот метод используется при изготовлении конструкционных и функциональных керамик [97].

Ультразвуковое воздействие на прессуемые сухие порошки эффективно снижает силы внутреннего (межчастичного) и внешнего (пристенного) трения и при оптимальной амплитуде УЗ-волны способствует равномерному уплотнению нано- и полидисперсных порошков в отсутствии каких-либо пластификаторов [119].

Кроме того, установлено, что УЗ воздействие на стадии компактирования метастабильных нанопорошков влияет на кристаллическую структуру и фазовый состав спечённой керамики [142].

В работе [141] излагаются результаты экспериментов по изготовлению оптических керамик из $\text{Nd}^{3+}\text{Y}_2\text{O}_3$ и Y_2O_3 с использованием компактирования методом статического сухого прессования нанопорошка под ультразвуковым воздействием.

В [141] синтез нанопорошка производился путем испарения материала мишени под действием сфокусированного излучения импульсно-периодического CO_2 -лазера и конденсации пара в потоке очищенного воздуха. Из испарительной камеры порошок потоком воздуха направлялся в циклон для удаления из него наиболее крупных частиц и далее в фильтрующую систему, где он оседал. Лазерные мишени приготавливались из смеси грубых порошков оксидов иттрия и неодима.

Наночастицы имели сферичную форму. В таблице 3.14 показаны результаты анализов нанопорошков и материалов мишени, полученные с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-4М, электронного микроскопа LEO 982, хроматографа ГХ-1, спектрометра Optime-4300DV.

Как видно, получаемый нанопорошок имел моноклинную кристаллическую решетку. Поэтому перед компактированием нанопорошки прокаливались в воздухе при температуре $950\text{ }^\circ\text{C}$ в течение трех часов для преобразования его решетки из моноклинной в кубическую. Рентгеновский дифракционный анализ показал, что в этом случае практически 100% нанопорошка имеет кубическую фазу.

Для исследований влияния режимов прессования на характеристики керамик была применена экспериментальная установка (рис. 3.1). В качестве технологической оснастки использовалась стальная цилиндрическая пресс-форма, к матрице которой в радиальном направлении подводились УЗ колебания, а вдоль перпендикулярной оси одновременно прикладывалось статическое давление прессования. Матрица пресс-формы являлась частью акустического волновода, а собственная резонансная частота УЗ колебаний всей акустической системы составляла 18.5 кГц. Интенсивность УЗ воздействия на прессуемый порошок от

стенки матрицы пресс-формы задавалась выходной электрической мощностью УЗ генератора ($W=3$ кВт).

Таблица 3.13

Результаты анализов нанопорошков и материалов мишени

Материал	$S_{уд.},$ м ² /г	Фазовый состав	Элемент- ный со- став, масс. %	Средний гео- метрический размер час- тиц, нм
Грубый порошок Y_2O_3	4.02	Решетка – кубическая $c=10.6024 \text{ \AA}$	Сертифи- кат Y_2O_3 – 99.99	1000–20000
Грубый порошок Nd_2O_3	5.08	Решетка моноклинная, гексагональная $a=3.830 \text{ \AA}$, $c=5.999 \text{ \AA}$ Различные кристалл. формы $Nd(OH)_3$	Сертифи- кат Nd_2O_3 – 99.99	1000–10000
Нанопорошок $Nd^{3+}Y_2O_3$	73.68	Решетка моноклинная $a=14,0919 \text{ \AA}$, $b=3.346 \text{ \AA}$, $c=8.286 \text{ \AA}$, $V=95.4^\circ$	Nd – 4,97 Y – 66.8	10.83
Нанопорошок Y_2O_3	77.16	Решетка моноклинная основная фаза: $a=14.0919 \text{ \AA}$, $b=3.346 \text{ \AA}$, $c=8.286 \text{ \AA}$, $V=95.4^\circ$ дополнительная фаза: $a=14.0919 \text{ \AA}$, $b=3.5891 \text{ \AA}$, $c=9.0666 \text{ \AA}$, $V=110.5^\circ$	Сертифи- кат Y_2O_3 – 99.99	11.32

В экспериментах использовались номинально чистые и активированные неодимом нанопорошки оксида иттрия, обозначенные как Y_2O_3 , 8NDY, 3NDY, и 1NDY (цифра перед буквенным символом NDY означает содержание в нанопорошке оксида неодима в мольных процентах). Для сравнения прессовались компакты сухих нанопорошков (без пластификаторов) всех указанных типов как обычным одноосным статическим прессованием (без УЗВ), так и под воздействием УЗ колебаний. Значения давления прессования составляли 240, 480, и 720 МПа. Диаметр прессованных образцов составлял 14 мм, высота образцов $2 \div 4$ мм.

Полученные результаты показывают, что относительная плотность компактов исследуемых нанопорошков слабо зависит от УЗВ и определяется, в основном, давлением прессования.

Спекание производилось в НПЦ «ЭЛС-94» в ростовых печах. Был приготовлен 21 образец керамики из компактов исследуемых нанопорошков, полученных статическим прессованием при указанных давлениях

240, 480 и 720 МПа. Из них 6 образцов компактировались без использования УЗ воздействия, а остальные – с использованием УЗВ ($W=3$ кВт). Нагрев компактов проводился до температуры $2000\text{ }^{\circ}\text{C}$ со скоростью $V_T=5^{\circ}\text{C}/\text{мин}$. При этой температуре компакты выдержались в течение 30 часов, потом следовало их охлаждение. Так были получены образцы прозрачной керамики (рис. 3.40) [141].

Даже без использования инструментальных методов можно видеть, что образцы, приготовленные из компактов, прессование которых производилось с использованием УЗ воздействия на нанопорошок, более прозрачны. Для установления причин различной прозрачности образцов исследовались их оптические характеристики.

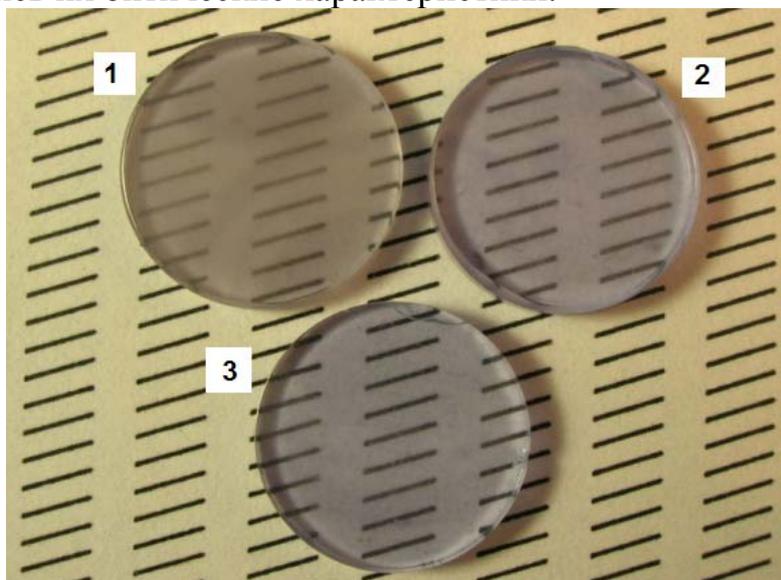


Рис. 3.40. Образцы спеченной керамики: сверху слева направо – 1 (статическое прессование без УЗВ, $P=240$ МПа), 2 – (прессование с УЗВ, $W=3$ кВт, $P=240$ МПа), внизу – 3 (прессование с УЗВ, $W=3$ кВт, $P=480$ МПа)

Для сравнения оптических свойств керамических образцов были отобраны 3 образца, характеристики которых отражены в таблице 3.14.

В данных образцах исследовались наличие в них центров рассеяния и спектры пропускания света. При этом основное внимание уделялось определению содержания традиционных дефектов (поры, включения), присущих известным методам компактирования [135, 136, 140].

Считалось, что другие дефекты являются следствием не выбранного метода, а режима прессования и впоследствии могут быть устранены.

Анализ содержания дефектов проводился с помощью оптического микроскопа OLYMPUS BX51TRF. В этих экспериментах использовались плоскопараллельные образцы $\text{Nd}^{3+}\text{Y}_2\text{O}_3$ керамики образец 1 и образец 2, которые предварительно шлифовались и полировались до ше-

роховатости не более 5 нм.

Таблица 3.14

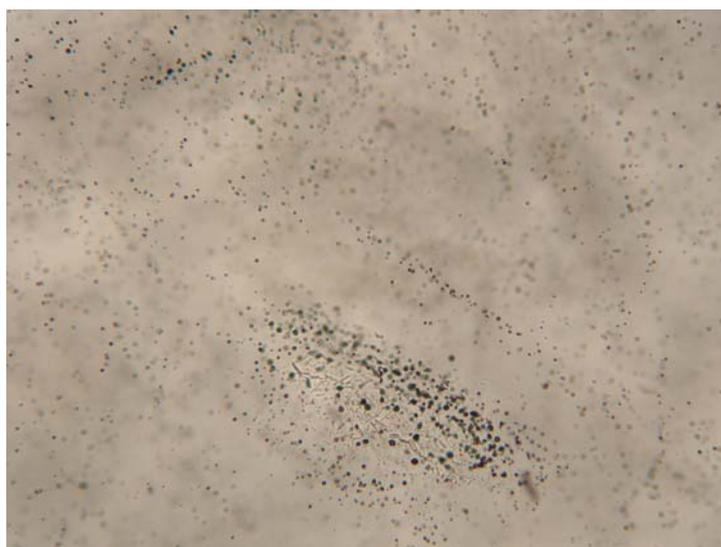
Характеристики образцов прозрачной керамики.

Наименование образца	Давление прессования, МПа	Мощность УЗВ, кВт	Толщина после спекания, мм	Диаметр после спекания, мм
1	240	0	2.6	10
2	240	3	2.6	10
3	480	3	1.8	10

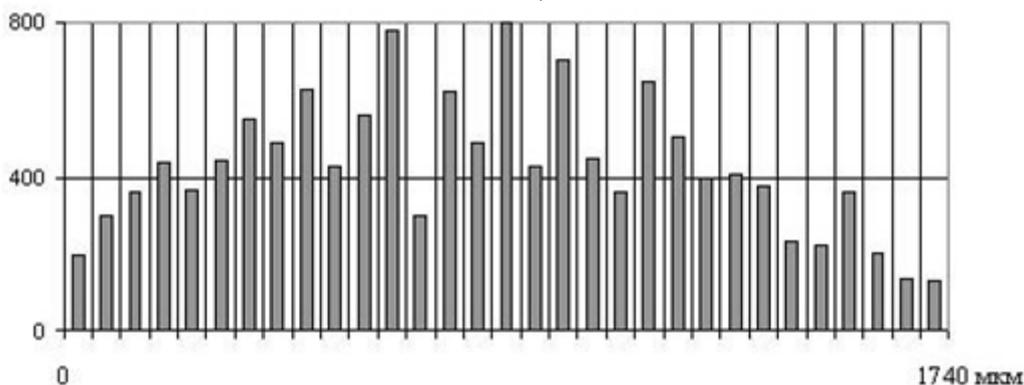
Во всех образцах в проходящем свете были обнаружены поры диаметром 1–3 мкм. Фотография участка образца 1 приведена на рисунке 3.41а. Прежде всего, отметим, что на этой фотографии и далее на рисунке 3.42а показаны участки с наибольшим содержанием дефектов, интересные для анализа структуры образцов. Видно, что на фоне достаточно однородного распределения пор, выделяются области, где их содержание повышено и упорядочено. По всей вероятности, эти скопления привязаны к местам с неоднородной дефектной структурой (трещины, неоднородности плотности и т.д.). Среднее объемное содержание пор в образце 1 составляет $1,35 \cdot 10^{-2}\%$ ($135 \text{ ppm} = 135 \text{ млн}^{-1}$ ^{4это русский эквивалент} ppm –parts per million).

В местах скопления пор особенно четко проявляются микродефекты (возможно, микротрещины) в виде хаотически направленных узких светлых линий длиной 5–10 мкм. В других местах на фотографиях они практически не видны, но хорошо видны через оптический микроскоп. Их содержание достаточно велико и трудно поддается учету. Именно эти дефекты не характерны для других методов компактирования и являются, по-видимому, следствием неоптимального режима статического прессования.

На рисунке 3.41б, приведено распределение пор по глубине образца 1. Из рисунка видно, что содержание пор сильно отличается по глубине. Выделяются отдельные слои, в которых содержание пор более высокое. Можно предположить, что это является следствием слоистой структуры компакта, возникшей из-за высоких для данного материала давлений прессования. Согласно классической теории спекания, из пустот прессовки, возникших вследствие неоднородной упаковки частиц на стадии статического прессования, при спекании образуются сферические поры. Более того, в эти пустоты направлен также сток пор из соседних областей.



а)



б)

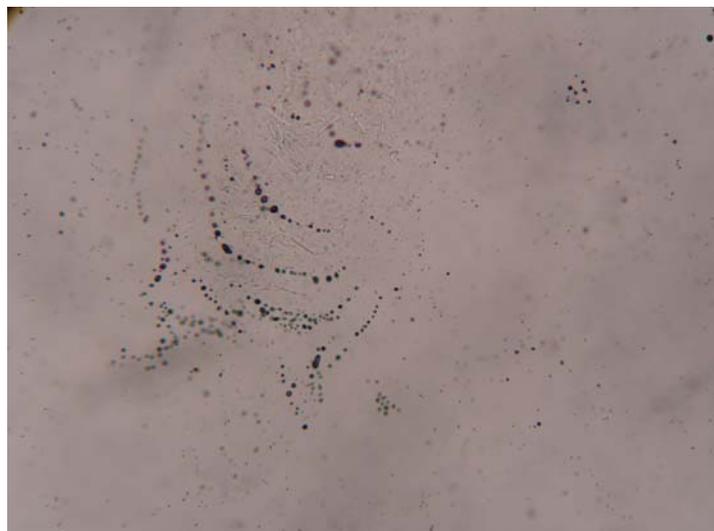
Рис. 3.41. Результаты анализа образца 1: а) – фотография образца (размер картинки 430x570 мкм); б) – распределение количества пор по глубине образца

Воздействие ультразвука в процессе компактирования снижает общее содержание пор. Для образца 3 (скомпактированного при $P=480$ МПа с УЗВ $W=3$ кВт) объемное содержание пор составляет $0,94 \cdot 10^{-2}\%$. Кроме того, УЗ воздействие приводит к более равномерному их распределению в образце (рис. 3.42). Видимо, возникшие при этом акустические течения в некоторых участках образца определенным образом упорядочивают поры, выстраивая их, как видно на рисунке 3.42б, в изогнутые линии.

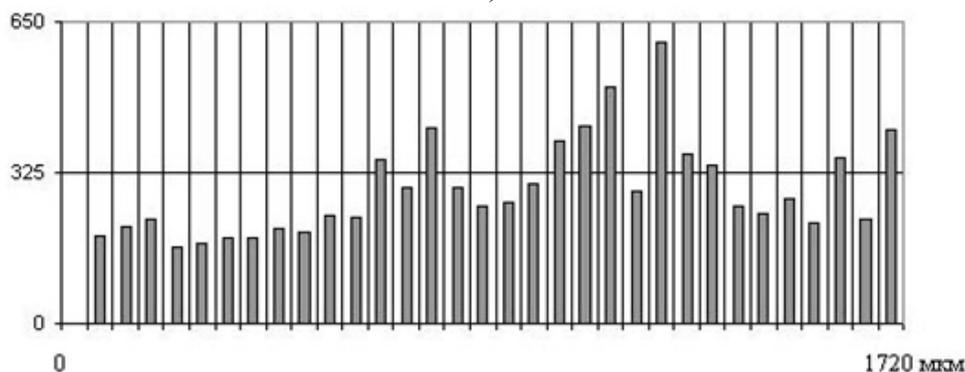
Содержание включений, как и в образцах керамик, спеченных из компактов, приготовленных методом магнито-импульсного прессования [138], составлял $\sim 10^{-3}$ об. %.

Таким образом, в ходе проведенных исследований в изготовленных образцах наблюдалось наличие трех рассеивающих центров: поры,

включения и дефекты прессования с условным названием «микротрещины». Однако, из-за трудностей учета последних, не удалось выявить, какой тип дефекта (поры или «микротрещины») оказывает доминирующее влияние на ослабление излучения. В этой связи проводились эксперименты по измерению спектров пропускания излучения керамических образцов.



а)



б)

Рис. 3.42. Результаты анализа образца 3: а) – фотография образца (размер картинки 430x570 мкм); б) – распределение количества пор по глубине образца

Измерения спектров проводились с помощью спектрофотометра UV-1700. При этом для того, чтобы выявить влияние давления прессования на прозрачность, измерения проводились на образцах 1, 2, и 3.

Результаты измерения спектров пропускания для исследуемых образцов приведены на рисунке 3.43. Видно, что образцы 2 и 3 имеют практически в 2 раза большую прозрачность по сравнению с образцом 1.

Таким образом, использование ультразвукового воздействия кардинальным образом влияет на повышение прозрачности керамики из

$\text{Nd}^{3+}\text{Y}_2\text{O}_3$.

Однако полученные значения прозрачности далеки от значений, имеющих у образцов, на которых получена генерация лазерного излучения, и где прозрачность близка к теоретической (более 81% на длине волны 1,06 мкм) [140].

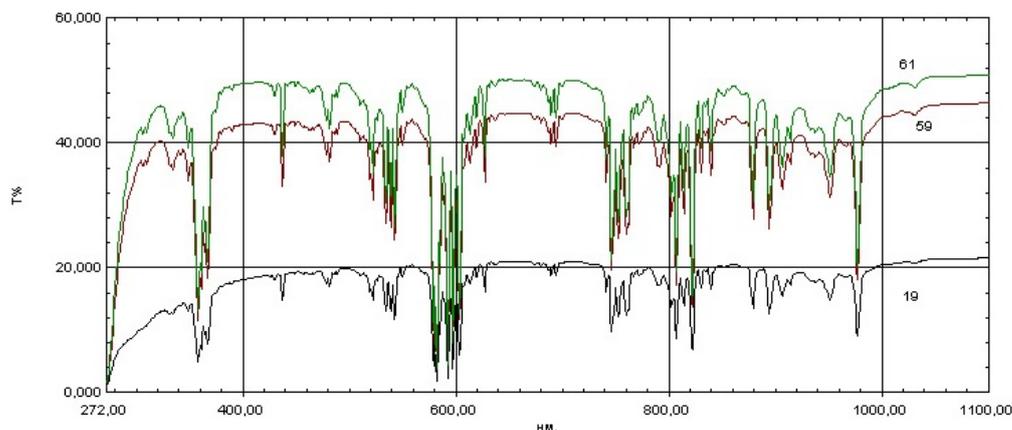


Рис.3.43. Спектр пропускания образцов 1, 2 и 3

Оценивался вклад в уменьшение прозрачности, который могут внести поры и включения. При этом использовался геометрический подход, когда находилось отношение площади пор и включений, встречающихся на пути светового луча, к площади освещенной поверхности. Такой подход дает заведомо завышенное ослабление. Было найдено, что даже для образца 1 вклад пор и включений в ослабление света не превышает 15%. Это позволяет предположить, что основной вклад в ослабление излучения вносят трудно поддающиеся учету дефекты прессования, названные нами «микротрещинами».

Для выявления влияния давления прессования на пропускание излучения использовались образцы 2 и 3. Поскольку их толщина разная, то для корректного сравнения необходимо знание коэффициентов ослабления образцов.

Расчеты коэффициента ослабления проводились на длине волны $\lambda=1,06$ мкм, для которой известен коэффициент преломления $n=1.92$ [143].

Найдено, что для образцов 1, 2 и 3 коэффициенты ослабления соответственно равны $\alpha_{19}=8,26 \text{ см}^{-1}$, $\alpha_{59}=2,53 \text{ см}^{-1}$, $\alpha_{61}=2,57 \text{ см}^{-1}$. Таким образом, наиболее прозрачным оказался образец 2, приготовленный при наименьшем давлении прессования 240 МПа, что указывает на необходимость дальнейшей оптимизации режимов прессования. Возможно, что ухудшение прозрачности образцов при повышении давления прессования, обусловлено эффектом перепрессовки.

Выполнен начальный цикл экспериментов по синтезу оптических керамик из $\text{Nd}^{3+}\text{Y}_2\text{O}_3$ с использованием ультразвукового воздействия при одноосном статическом прессовании нанопорошков, показывающий, что применение УЗ в процессе прессования сухих нанопорошков позволяет более чем в три раза снизить коэффициент ослабления по сравнению с образцами, прессовавшимися без УЗВ. Приготовлены образцы, обладающие пропусканием излучения на длине волны 1,06 мкм ~50% и коэффициентом ослабления $2,53 \text{ см}^{-1}$. Найдено, что уменьшение давления прессования нанопорошков от 480 до 240 МПа при одинаковой мощности УЗ-воздействия также ведет к снижению коэффициента ослабления излучения от $2,57 \text{ см}^{-1}$ до $2,53 \text{ см}^{-1}$. Ослабление излучения связывается с наличием в образцах центров рассеяния: пор и включений с объемным содержанием $\sim 10^{-2}$ и 10^{-3} объемн.% соответственно, а также дефектов прессования, которым принадлежит доминирующая роль в этом процессе.

Таким образом, полученные результаты указывают на перспективность применения УЗ-прессования нанопорошков для приготовления оптически прозрачных керамик большого объема, поскольку обнаруженные в образцах дефекты устраняются выбором условий и оптимизацией режимов прессования.

3.9 Классификация эффектов УЗ-воздействия на компактируемые порошки

Систематизируем изложенные экспериментальные результаты исследований УЗ-компактирования керамических порошков. В таблице 3.15 приведена классификация эффектов УЗ-воздействия на прессуемый порошок по их типу и характеру на различных этапах УЗ-компактирования.

УЗ-воздействие можно разделить на два типа: механистическое и энергетическое, а сам процесс УЗ-компактирования на два этапа: активный и пассивный.

Механистическое воздействие сводится к снижению сил пристенного и межчастичного трения, разрушению агломератов порошка, что способствует улучшению формуемости и снижению упругого последействия.

Энергетическое воздействие носит активационный и релаксационный характер.

Активационные эффекты сводятся к десорбции адсорбатов и повышению поверхностной активности частиц порошка, что на начальных этапах спекания приводит к повышению скорости усадки.

Релаксационные эффекты сводятся к релаксации объёмных и контактных напряжений и проявляются на этапах спекания в виде стабилизации усадки при высоких температурах.

Совместные действия активационных и релаксационных эффектов приводят к повышению плотности спечённого изделия, к ограничению роста зёрен и к повышению равномерности распределения свойств керамики.

Большинство дефектов прессовок связаны с их упругим последствием. Упругое последствие в поперечном направлении немонотонно зависит от давления прессования. Объёмное механистическое воздействие на всех этапах УЗ-компактирования снижает величину упругого последствия пропорционально мощности УЗВ [118].

Влияние ультразвука на качество прессовок отражается по приросту их плотности относительно соответствующих значений для О-образцов. Установлено, что наиболее эффективно УЗ-компактирование прессовок с большим значением фактора формы $t=h_p/R_p$ на протяжении активного этапа за счёт объёмного и поверхностного механистического воздействия [144].

Различна эффективность УЗ-колебаний, подведённых к прессовке в радиальном или продольном направлении к оси прессования. Эффекты поверхностного механистического снижения пристенного трения одинаковы при любой ориентации колебательного смещения стенки матрицы, поскольку зависимость от мощности УЗВ прироста плотности прессовок, полученных в различных условиях ориентации колебательного смещения имеют одинаковый характер [145].

Влияние ультразвука на параметры уплотнения нанопорошка диоксида циркония определяется по изменению (с повышением мощности УЗВ) постоянных коэффициентов безразмерного логарифмического уравнения [97].

На протяжении всех этапов за счёт объёмных и поверхностных механистических эффектов УЗВ повышает способность порошка передавать усилие прессования удалённым слоям прессовки [97].

На существование активационных эффектов УЗВ указывает значительное отличие плотности спечённой циркониевой керамики, полученной УЗ-компактированием в оснастках с различным направлением колебательного смещения.

Таблица.3.15

Классификация эффектов УЗ-воздействия на компактируемый нанопорошок

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 прессовки			
		Возможные недостатки:			
		Увеличение потерь давления на трение	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 порошка	
Результаты воздействия	Перераспределение и повышение равномерности укладки частиц порошка		Увеличение прочности прессовки и снижение упругого последействия		
	Дополнительное диспергирование, улучшение формуемости, повышение равномерности распределения свойств по объёму				
Энергетическое воздействие	Тип воздействия	Активационное		Релаксационное	
	Эффекты воздействия	Повышение поверхностной активности частиц порошка за счёт их взаимного трения и ударного воздействия		Релаксация внутренних и контактных напряжений	
		Высвобождение адсорбатов с поверхности частиц нано порошка		Улучшение состояния межчастичных контактов	

	Результаты влияния УЗ-компактирования НП на этапе спекания керамики	Интенсификация процессов поверхностной диффузии и увеличение скорости усадки при спекании	Стабилизация усадочных процессов и предотвращение объёмной диффузии. Ингибирование роста зёрен.
		Сохранение заданной стехиометрии, удаление посторонних примесей	Повышение равномерности свойств спечённой керамики

Плотность керамики, прессовавшейся в оснастке с радиально-подведёнными УЗК и обеспечивающей проникновение колебаний в объём прессовки, значительно превышает плотность образцов, полученных в условиях только снижения пристенного трения без объёмного УЗВ (продольное подведение УЗК). 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 являются процессы поверхностной активации частиц порошка.

Степень анизотропии свойств прессовок и мера релаксационной составляющей УЗВ оценивается по отношению процентной усадки в различных направлениях. Для всех образцов керамики наблюдается уровень мощности УЗ-воздействия, при котором усадка в поперечном направлении приближается или превышает величину усадки в направлении прессования, что указывает на наличие релаксационной составляющей УЗВ.

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 УЗ-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.

УЗ-компактирование порошков оказывает влияние на состояние межчастичных связей. Это влияние отражается на процессах формирования зёрновой структуры и распределение пор в спечённой керамике.

Получена качественная пьезокерамика состава ЦТС-19 характеристиками, которые не уступают или превосходят соответствующие пара-

метры промышленной керамики ЦТС-19, изготовленной статическим прессованием с большим содержанием пластификатора.

Таким образом, УЗ-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). С другой стороны, УЗВ в процессе компактирования порошков оказывает и релаксационное влияние, поскольку 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, снижает уровень контактных напряжений в частицах порошкового тела. Релаксационные эффекты УЗВ в процессе компактирования лимитируют процессы рекристаллизации в керамике при повышенных температурах спекания.

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. Оно реализуется в основном на стадии спекания и сводится по типам эффектов к двум этапам воздействия: активному и пассивному.

На активном этапе 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.

На пассивном этапе УЗ-волна, проникающая на достаточную глубину прессовки, способствуют снятию и выравниванию наведённых в ней напряжений, а также релаксации напряжений в межчастичных контактах, ограничивая рост зёрен за счёт объёмной диффузии. Кроме того, пассивный этап УЗК позволяет выровнять внутренние напряжения в прессовке, сводя её коробление при спекании к минимуму, что особенно актуально для производства керамических изделий сложной формы. 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.

Приведённая классификация эффектов УЗВ в процессе сухого холодного компактирования порошковых материалов позволяет выбрать оптимальный диапазон режимов УЗ-компактирования для достижения требуемых результатов.

Заключение

1. Рассмотрено влияние ультразвукового воздействия на процессы, происходящие в различных реакционных системах при синтезе материалов, на изменения, происходящие в первоначальной дислокационной структуре, на механизм разрушения хрупких и пластичных материалов. Представлены результаты исследования диспергирования порошков с помощью ультразвука.
2. При ультразвуковом воздействии определённой интенсивности и амплитуды на прессуемый сухой нанопорошок размеры наночастиц или агломератов совпадают с их колебательным смещением и возникает квазирезонансный эффект, заключающийся в равномерном уплотнении порошка в отсутствие акустических течений, при меньшем межчастичном и пристенном трении.
3. УЗ-воздействие структурирует прессуемое порошковое тело, переводя его из среды, состоящей из дискретных частиц, в колеблющийся континуум, имеющий более высокий модуль объёмной упругости. УЗ-колебания существенно уменьшают внутренние напряжения в прессовках нанопорошков и позволяют регулировать упругое последствие для достижения максимальной плотности и её равномерного распределения в объёме прессовки.
4. Сухое прессование нанопорошков под воздействием мощного ультразвука способствует формированию наноструктуры при спекании керамики с максимумом распределения зёрен и субзёрен при 50–100 нм. Циркониевая керамика, изготовленная из плазмохимического нанопорошка YSZ, имеет сложную структурно-масштабную иерархию, включающую нано-, мезо- и макроуровни; на характер структурного строения керамики влияет УЗ-воздействие при прессовании нанопорошков.
5. В одной наночастице YSZ экспериментально наблюдается сосуществование двух структурных фаз, имеющих протяжённую когерентную границу, согласно модели «структурного кентавра». Сухое УЗ-прессование оксидных нанопорошков без связующих органических пластификаторов исключает введение в сырьё дополнительных примесей, уменьшает остаточную пористость керамики, поскольку отсутствуют газовые потоки от выгорающих в процессе спекания пластификаторов.
6. 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 нанопорошка, способствующей спеканию наноструктурной керамики с высокими механическими свойствами.

7. 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.).
8. Показано, что применение ультразвукового воздействия в процессе прессования нанопорошков для изготовления оптической керамики позволяет более чем в три раза снизить коэффициент ослабления по сравнению с образцами, прессовавшимися без УЗВ. Полученные результаты указывают на перспективность использованного метода ультразвукового прессования для приготовления оптически прозрачных керамик.

Список литературы

1. Петров Ю.И. Физика малых частиц. – М.: Наука, 1982. – 359 с.
2. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы – состояние разработок и перспективы // Перспективные материалы. – 2001. – №6. – С. 5 – 11.
3. 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.
4. Морохов И.Д., Петин В.И., Петрунин В.Ф., Трусов Л.И.. Структура и свойства малых металлических частиц // Успехи физических наук. – 1981. – Т.133. – №4. – С. 653 – 692.
5. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. – Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН, 1998. – 199 с.
6. Физикохимия ультрадисперсных сред / Под ред. И.В. Тананаева.– М.:1987.–256с.
7. Gleiter H Nanostructured materials: Basic concepts and microstructure // Acta Mater – 2000. – V.48. – №1. – P.1 – 29.
8. Морохов И.Д., Протасов В.Д. Физические явления в ультразвуковых средах.– М.:Энергоатомиздат, 1984.; Матер.V Всерос. конф. Физикохимия ультрадисперсных систем.– М.:МИФИ, 1998. – 145 с.
9. Петрунин В.Ф. Ультрадисперсные порошки и нанокристаллы – два типа ультрадисперсных систем. // Физикохимия ультрадисперсных систем: Сб. научных трудов V Всероссийской конференции. – Екатеринбург: УрО РАН, 2001. – Ч.1. – С. – 11.
10. Патент РФ 2225280 от 10.03.2004;
11. Патент США 6919041 В2 от 19.07.2005;
12. Евразийский патент 005325 от 24.02.2005.
13. Khasanov O.L., Dvilis E.S., Sokolov V.M., Pohlkov Yu.P. Ceramic Powders Dry Compaction under Ultrasound Action // Key Engineering Materials. – 2004.– V.264. – 268. – P.241 – 244.
14. Хасанов О.Л., Похолков Ю.П., Соколов В.М. и др. Ультразвуковое компактирование циркониевой керамики из ультрадисперсных порошков // Стекло и керамика.– 1995.– №7.– С.15 – 18.
15. Попов В.В., Петрунин В.Ф., Хасанов О.Л., Двилис Э.С. Исследование закономерностей прессования нанокристаллических порошков ZrO_2 под ультразвуковым воздействием // Огнеупоры и техническая керамика.– 200.– №11.– С. 17 – 23.
16. Тяпунина Н.А., Наими Е.К. Действие ультразвука на кристаллы с дефектами.– М.:Изд-во МГУ, 1999. – 214 с.

17. Кузнецов В.М., Баранов А.Н. Метод высокотемпературной УЗ обработки порошков // Докл. РАН. Серия химическая. – 1997. – Т. 352. – №3. – С.353.
18. Ханукаев Б.Б., Ханукаева Н.С. Активация твердофазного синтеза // Журнал физической химии. – 1998. – Т.62 – С.1607.
19. Абрамов О.В. Воздействие мощного ультразвука на жидкие и твердые металлы. – М.: Наука, 2000. – 297 с.
20. Кулемин А.В. Ультразвук и диффузия в металлах. – М.: Металлургия, 1978. – 264 с.
21. Ультразвуковая технология / Б.А. Агранат., Башкиров В.И., Ю.И. Китайгородский. – М.: Металлургия, 1974. – 503 с.
22. Круглицкий Н.Н., Бойко Г.П. Структурно-акустический резонанс в химии и химической технологии. – М.: Наукова Думка, 1985. – 256 с.
23. Попилов Л.Я. Справочник по электрическим и ультразвуковым методам обработки материалов. – Л.: Машиностроение, 1971. – 544 с.
24. Агранат Б.А., Гудович А.П., Нежевенко Л.Б. Ультразвук в порошковой металлургии. – М.: Металлургия, 1986. – 168 с.
25. Базелюк Г.Я., Козырский И.Г. Электронно-микроскопические исследования дислокационной структуры поликристаллического алюминия, облученного ультразвуком // Физика металлов и металловедение. – 1971. – Вып.1. – С.145.
26. Баранчиков А.Е., Олейников Н.Н., Третьяков Ю.Д. Кинетика твердофазного синтеза при одновременном воздействии высокой температуры и УЗ поля // Неорганические материалы. – 1999. – Т.35 – №3 – С.352.
27. Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. Влияние УЗ – воздействия на фазовые превращения оксида свинца // Неорганическая химия. – 2001. – Т.46. – №2. – С.2051.
28. Лягай Р.Н. Диссертация канд. хим. наук. М.: МГУ, 1983. – 201 с. Ходаков Г.С. Степень превращения β -РЬО при механохимической активации // Коллоидный журнал. – 1976. – Т.36 – №3. – С.597.
29. Баранчиков А.Е., Третьяков Ю.Д. Особенности кинетики и механизма реакции $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{LiCO}_3$ в ультразвуковом поле // Журнал неорганической химии. – 2003. – Т.48. – №1. – С.42-45.
30. Баранчиков А.Е., Иванов В.К. // Актуальные проблемы современной неорганической химии и материаловедения. Школа-семинар. – Дубна, 1-4 марта 2001. – С.123.
31. Баранчиков А.Е., Иванов В.К., Третьяков Ю.Д. Особенности протекания твердофазного воздействия $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-LiFeO}_2$ в ультразвуко-

- вом поле // Журнал неорганической химии.– 2003.– Т.48.– №11.– С.1823 – 1830.
32. Базелюк Г.Я., Полоцкий И. Г., Действие ультразвукового облучения на дислокационную структуру монокристаллов // Физика металлов и металловедение.– 1960. –№5.– С.56-61.
 33. Степанов Ю.Н., Алехин В.П. Изменение распределения плотности краевых дислокаций в образце при возникновении стоячей волны // Физика и химия обработки материалов.–1999.–№1.–С.78–83.
 34. Полоцкий И.Г., Базелюк Г.Я. Действие ультразвука на разориентацию фрагментов в объеме монокристаллов меди // Металлофизика.– 1970. – Вып.29.– С.99.
 35. Шестак Я.Теория термического анализа.– М.: Мир, 1987.– 455с.
 36. Полоцкий И.Г., Мордюк Н.С.Воздействие ультразвука на дислокационную структуру монокристаллов алюминия // Металлофизика.– 1970.–№29.–С.99–101.
 37. Кривоглаз М.А. Дифракция рентгеновских лучей и нейтронов в неидеальных кристаллах.– М.: Н. думка, 1983.– 213с.
 38. Панин В.Е., Данилов В.И., Структурные уровни пластической деформации и разрушения. –Новосибирск: Наука, 1990.– 167с.
 39. Базелюк Г.Я., Рябошапка К.П. Рентгенодифракционные исследования параметров дислокационной структуры алюминия // Металлофизика.– 2003.–Т.25.– №2.– С.243-256.
 40. Анчев В.Х., Скаков Ю.А. Влияние ультразвука на микротвердость и дислокационную структуру меди // Изв. вузов. Черная металлургия. – 1974.– №11.– С.132–139.
 41. Ковш С.В., Котко В. А., Полоцкий И.Г. Действие ультразвука на дислокационную структуру и механические свойства молибдена // Физика металлов. –1973. – Т.35. – С. 1199 – 1205.
 42. Белостоцкий В.Ф. Объемные эффекты при нагреве никеля, облученного ультразвуком // Физика металлов и металловедение. – 1972. – Т.33. – №3.– С.651 –652.
 43. Степанов Ю.Н. Механизм разрушения хрупких и пластичных образцов при УЗ воздействии // Физика и химия обработки материалов. – 2000.– №5.– С.96 – 100.
 44. Алехин В.П. Физика прочности и пластичности поверхностных слоев материалов.– М.: Наука, 1983.– 280 с.
 45. Степанов Ю.Н., Алехин В.П. Диффузионная релаксация распределения вакансий при циклическом нагружении // Физика металлов и металловедение. – 1991.– № 4.– С.42 – 46.

46. Дегтярев В.Т., Лосев А.Ю. Динамика дислокаций в условиях акустопластического эффекта // Деформация и разрушение материалов.–2007.– №6.– С.44 – 48.
47. Blaha, B. Langenecke // Naturwiss. Rundsch.– 1955.– 42.– Н.20.– S. 556.
48. Козлов А.В. Акустопластический эффект при пластической деформации с наложением ультразвука // Металлофизика и новейшие технологии. –1999.– Т.21.–№5.– С.75– 78.
49. Козлов А.В. Энергия активации движения дислокаций при деформации с наложением ультразвука // Металлофизика и новейшие технологии. – 1999. – Т. 21. – № 10. –С. 56 – 59.
50. Минона Р.Б., Грин Р.Е. Акустопластический эффект как метод воздействия на структуру // Приборы и техника научных исследований. –1979. – № 10. – С.104
51. Северденко В.П., Скрипниченко А.Л. Ультразвук и прочность. – М.: Наука и техника, 1979.– 340с.
52. Лебедев А.Б., Кустов С.Б. Контролирование структурных изменений в деформированном кристалле методом АПЭ // Физика твердого тела. – 1982.– №24.– С. 3169.
53. Труэл Р., Эльбаум Ч. Ультразвуковые методы в физике твердого тела. – М.: Мир, 1972.– 320с.
54. Агранат Б.А., Дубровин М.Н., Хавский Н.Н. Основы физики и техники ультразвука.– М.: Высшая школа, 1987.– 224 с.
55. Агранат Б.А., Кириллов О.Д., Преображенский Н.А. Ультразвук в гидрометаллургии.– М.: Металлургия, 1969.– 352 с.
56. Lange F.F. Powder processing science and technology for increased reliability // J.Amer.Ceram.Soc.– 1989.– V.72.– №1.– P.3 – 15.
57. Lin J., Duh J. Coprecipitation and hydrothermal synthesis of ultrafine 5.5 mol.%CeO₂-mol%YO_{1,5}- ZrO₂ powders // J.Amer.Ceram.Soc.– 1997.– V.80.– №1.– P.92 – 98.
58. Бергман Л. Ультразвук и его применение в технике.– М.: Иностранная литература, 1957.– 342с.
59. Мацера В.Е., Пугин В.С., Добровольский А.Г. Исследование ультразвукового диспергирования порошков тугоплавких соединений // Порошковая металлургия.– 1971.– №12.– С.10–15.
60. Richards W.T.J //Am.Chem.Soc.– 1929.– V.51.– P.1724.
61. Rschevkin N.S., Ostrovsky E. //Acta phys.chim.– 1935.–V.1.–P.741.
62. Агранат Б.А., Башкиров В.И. Развитие теории и практики прогрессивной ультразвуковой технологии.– М.: Машгиз, 1965.– 245с.

63. Германидзе М.С., Тюрин Ю.Н. Высокотемпературные неорганические соединения. – М.: Наукова Думка, 1965.– 176с.
64. Летуновский В.В., Андросов В.Н., Петровский Э.А. Приготовление смеси карбида вольфрама и кобальта с использованием ультразвука // Порошковая металлургия.–1971.– №3.– С.93–95.
65. Василькив О.О., Скороход В.В. Особенности получения наноразмерных порошков тетрагонального диоксида циркония, стабилизированного иттрием // Порошковая металлургия.– 2005.– №5/6.– С.28–34.
66. Похолков Ю.П., Хасанов О.Л. Условия формирования наноструктуры керамики // Известия Томского политехнического университета. – 2000. – Т. 303. – № 1. – С. 230 - 235.
67. Мескин П.Е., Баранчиков А.Е., Третьяков Ю.Д. Синтез нанодисперсных порошков в гидротермальных условиях с одновременным ультразвуковым воздействием // Доклады Академии наук.–2003.– Т.389.– № 2.– С.207–210.
68. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. М.: Изд. Центр Академия – 2005.– 192 с.
69. 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.
70. Новые материалы / Под научной редакцией Ю.С. Карабасова. – М.: МИСИС. – 2002 – 736с.
71. Андриевский Р.А. Порошковое материаловедение.– М.:Металлургия, 1991.– 205с.
72. Suslick K., Ann S. // Rev. Matls. Sci.–1999.– V.29.–P. 295–326.
73. Янагида Х. Тонкая техническая керамика – М.: Металлургия, 1986.– 470с.
74. Шевченко А.А., Купряшов Ю.А., Коршун Н.В. Влияние предварительной обработки ультрадисперсных порошков на микроструктуру и свойства оксидной керамики // Порошковая металлургия.– 2001.– Вып.24.– С.88–93.
75. Костин Л.Г., Бучек Л.Т, Шкиль В.М. Влияние ультразвуковых колебаний на изменение пористости и твердости при прессовании твердосплавных порошковых смесей // Порошковая металлургия.– 1975.– №9.– С.26–29.
76. Северденко В.П. Ультразвуковая обработка металлов.– М.:Наука, 1967.– 217с.
77. Шаталова И.Г., Горбунов Н.С., Лихтман В.И. Физико-химические основы вибрационного уплотнения материалов.– М.:Наука, 1966.– 246с.

78. Шахов С.А., Бицоев Г.Д. Применение ультразвука при производстве высокотеплопроводных керамических изделий.– М.: Усть-Каменогорск, ВКГТУ, 1999.– 145с.
79. Ультразвук: Маленькая энциклопедия / Гл. ред. И.П. Голямина. – М.: Советская энциклопедия, 1979. – 400 с.
80. Благовещенский В.В., Тяпунина Н.А. Накопление дислокаций в кристаллах под действием ультразвука // Материаловедение. – 2001. – №8. – С. 2 –7.
81. Шевченко В.Я., Хасанов О.Л., Юрьев Г.С. , Иванов Ю.Ф. Сосуществование кубической и тетрагональной структур в наночастице иттрий-стабилизированного диоксида циркония // Неорганические материалы. – 2001. – Т. 37. – №9. – С. 1117 - 1119.
82. Кривобоков В.П., Пащенко О.В., Хасанов О.Л. Десорбция газов с поверхности алюминия под действием сильноточных наносекундных пучков электронов // Известия вузов. Физика. – Томск, 1988. – Деп. в ВИНТИ 25.05.88, № 4054-В88.
83. Арефьев К.П., Асаинов О.Х., Кривобоков В.П. Метод определения средних размеров частиц ультрадисперсных порошков // Письма в ЖТФ. – 1982. – Т.8. – Вып.18. – С. 1142 – 1144.
84. Резниченко Л.А, Данцингер А.Я., Разумовская О.Н. Особенности морфотропного фазового перехода в системе $\text{NaNbO}_x\text{PbTiO}_3$ // Фундаментальные проблемы пьезоэлектроники.: Труды Межд. науч.-практ. Конф.. – Ростов н/Д.: Книга, 1995. – Т. 2. – С. 13 – 32.
85. Королев П.В., Кульков С.Н. Изменение микроструктуры и фазового состава ультрадисперсного плазмохимического порошка $\text{ZrO}_2(\text{Y})$ после ударноволновой обработки // Перспективные материалы. – 1998. – №2. – С. 55 – 60.
86. Вильк Ю.Н., Пономаренко В.А., Денисов В.П. Исследование взаимодействия и параметров тонкой структуры в системе карбид титана – алмаз – никель – молибден после воздействия на вещества, входящие в неё, высоких давлений и температур // Огнеупоры и техническая керамика. – 2000. – № 11. – С. 11 – 14.
87. Фёдорова Е.Н. Получение и свойства керамики на основе наноразмерных порошков оксида алюминия: Автореф. ... канд. техн. наук. – Красноярск, КГТУ, 2001. – 24 с.
88. Захарченко И.Н., Радченко М.Г., Сапожников Л.А. Фазовые переходы в сегнетоэлектрических плёнках с различным структурным совершенством // Кристаллография. – 1998. – Т. 49. – № 1. – С. 131 – 133.
89. Хасанов О.Л., Э.С. Двилис Э.С., Качаев А.А. Влияние ультразвукового воздействия на параметры кристаллической структуры частиц

- нанопорошков // Наноструктурные материалы-2007: Сб. тезисов II Всероссийской конференции по наноматериалам НАНО-2007.– Новосибирск, 13-16 марта 2007, ИХТТМ СО РАН– 2007.–С. 85.
90. Двилис Э.С., Хасанов О.Л. Определение степени отклонения кристаллической структуры нанокерамики от термодинамически равновесного состояния // Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем: Сб. научных трудов VI Всероссийской (международной) конференции – Томск, 19–23 августа 2002 г.– С. 224.
 91. Mitsuhashi T., Ichihara M., Tatsuke U. Characterization and Stabilization of Metastable Tetragonal ZrO_2 . // Journal of American Ceramic Society. – 1974. – V.57. – No. 2. – P. 97-101.
 92. Chaim R., Heuer A.H., Brandon D.G. Phase Equilibration in ZrO_2 - Y_2O_3 Alloys by Liquid Film Migration // Journal of American Ceramic Society. – 1986. – V.69. – No. 3. – P. 243 – 248.
 93. Шевченко В.Я., Хасанов О.Л., Мадисон А.Е., Ли Дж.Й. Исследование методом электронной микроскопии высокого разрешения структуры наночастиц диоксида циркония // Физика и химия стекла. – 2002. – Т.28. – №5. – С. 459 – 464.
 94. 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.
 95. Корбань О.В., Хасанов О.Л., Канунникова О.М. Микроструктура нанокерамики ZrO_2 // Журнал структурной химии.–2004.– Т.45.– С.145–155.
 96. Белоус А.Г, Пашкова Е.В., Макаренко А.Н. Особенности формирования границ зерен // Неорганические материалы.–1997.–33.–№12.– С.1469–1474.
 97. Хасанов О.Л., Соколов В.М., Двилис Э.С., Похолков Ю.П. Ультразвуковая технология изготовления конструкционной и функциональной нанокерамики // Перспективные материалы. – 2002. – №1. – С. 76 – 83.
 98. Сапожников М.Я., Булавин И.А. Машины и аппараты силикатной промышленности. – М.: Промстройиздат, 1950. –Ч.I. – 492с.
 99. Suslick K.S. Applications of Ultrasound to Materials Chemistry // MRS Bulletin. – 1995. – V. 20. – № 4. – P. 29 – 34.
 100. Третьяков Ю.Д. Керамика в прошлом, настоящем и будущем // Сорский образовательный журнал.– 1968.– №6.– С.53 – 59.
 101. Бабилов О.И. Ультразвук и его применение в промышленности. – М.: Гос. изд. физ-мат. литературы, 1958. – 260 с.

102. Гершгал Д.А., Фридман В.М. Ультразвуковая технологическая аппаратура. – М.: Энергия, 1976. – 320 с.
103. Северденко В.П., Клубович В.В. Прессование трудноформуемых материалов при наложении ультразвуковых колебаний. Ультразвуковые методы интенсификации технологических процессов. – М.: Metallurgy, 1970. – 290с.
104. Шаталова И.Г., Горбунов Н.С., Лихтман В.И. Физико-химические основы вибрационного уплотнения порошковых материалов. – М.: Наука, 1965. – 277 с.
105. Клячко Л.И., Уманский А.М., Бобров В.Н. Оборудование и оснастка для формования порошковых материалов. – М.: Metallurgy, 1986. – 336 с.
106. Ультразвуковая технология изготовления конструкционной и функциональной нанокерамики / О.Л.Хасанов, В.М.Соколов, Э.С.Двилис, Ю.П.Похолков // Физика и химия обработки материалов. – 2001. – №.5. – С. 24 - 30.
107. А.с. СССР № 1574367 от 18.01.88. Оpubл. 30.06.90, бюл. № 24. Способ уплотнения порошка (Лунин И.Ф., Алехин В.П., Борзяк А.Н. и др.). В22F3/02.59.
108. А.с. СССР № 954184 от 12.01.81. Оpubл. 30.08.82, бюл. № 32. Способ вибрационного формования изделий из порошка (Печатников М.Н., Гриневич В.И., Батков Г.С., и др.). В22F3/02.
109. Костин Л.Г., Бучек Л.Т., Шкиль В.М. Схемы ультразвукового прессования порошковых материалов и инженерные методы расчёта акустических систем // Порошковая металлургия. – 1971. – № 4. – С. 13–17.
110. Ультразвуковые преобразователи. / Под ред. Е. Кикучи. Перевод с английского под ред. И.П. Голяминой. – М.: Мир, 1972. – 424 с.
111. Теумин И.И. Ультразвуковые колебательные системы. – М.: Машгиз. 1959. – 331 с.
112. Злобин Г.П. Формирование изделий из порошков твёрдых сплавов. – М.: Metallurgy, 1980. – 224 с.
113. Порошковая металлургия. Материалы, технология, свойства, области применения: Справочник / Сост. И.М. Федорченко, И.Н. Францевич, И.Д. Радомысельский. – Киев: Наукова Думка, 1985. – 624 с.
114. Ahn J.P., Huh M.Y. Microstructure and Properties of Sintered Nanophase Tin Oxide // Proceedings of 2nd Pacific Rim International Conference on Advanced Materials and Processing. Korea, KIMM. 1995. - P. 2171 –2176.

115. Роман О.В., Скороход В.В., Фридман Г.Р. Ультразвуковой и резистометрический контроль в порошковой металлургии.– Минск: Выш. Школа, 1989. – 182 с.
116. Попильский Р.Я., Пивинский Ю.Е. Прессование порошковых керамических масс. – М.: Металлургия, 1983. – 176 с.
117. Khasanov O.L., Pokholkov Yu.P, Dvilis E.S. Particularities of Powerful Ultrasound Action on Nanostructured Powder. //Abstracts of the Materials Research Society 1998 Spring Meeting, San-Francisco, 13-17.04.1998. – MRS, 1998.–P.274.
118. Khasanov O.L, Pokholkov Yu.P, Sokolov V.M , et al. Ultrasonic Treatment of Nanostructured Powders for the Production of Zirconia Ceramics //6th International Conference on Nanostructured Materials NANO 2002. June 16-21, 2002, Orlando, Florida, USA. Book of Abstracts, 2002, p. 217.
119. Хасанов О.Л., Э.С. Двилис Э.С., Ю.П. Похолков Ю.П., Соколов В.М. Механизмы ультразвукового прессования керамических нанопорошков // Перспективные материалы. – 1999. – №3. – С. 88 – 94.
120. Тонкодисперсные порошки стабилизированного диоксида циркония с чешуйчатой формой частиц /Дедов Н.В.[и др.] // Стекло и керамика. – 1995. – №12. – С. 12 - 14.
121. Хасанов О.Л., Иванов Ю.Ф., Попова Н.А. Структура и фазовый состав циркониевой нанокерамики, изготовленной с применением ультразвукового прессования // Перспективные материалы. (Journal of Advanced Materials) – 1999. – № 5. – С 52 – 60.
122. Филатов С.К. Высокотемпературная кристаллохимия. – Л.: Недра, 1990. – 288с.
123. Утевский Л.М. Дифракционная электронная микроскопия в металловедении. – М.: Металлургия, 1973. – 584 с.
124. Шевченко В.Я., Баринов С.М. Техническая керамика. – М.: Наука, 1993. – 187с.
125. Karban O.V., Khasanov O.L. Investigation of Zirconia Nanoceramics Microstructure // Physics of Low – Dimensional Structures. –2003. – №3/4. – P. 297 – 308.
126. Карбань О.В., Хасанов О.Л., Канунникова О.М. Микроструктура нанокерамики ZrO₂ // Журнал структурной химии.– 2004.– Т.45.– С.145–155.
127. Гогоци Г.А., Озерский Б.И., Островой Д.Ю. Сопротивление инден-тированию керамики и кристаллов из диоксида циркония // Огнеупоры и техническая керамика. – 1996. – №3. – С. 2 – 12.

128. Kear B.H., Colaizzi J., Mayo W.E., Liao S.-C. On the Processing of Nanocrystalline and Nanocomposite Ceramics // *Scripta Materialia*. – 2001. – V. 44. – Nos. 8/9. – P. 2065 – 2068.
129. Shevchenko V.Ya., Khasanov O.L., Madison A.E., Lee J.Y. Investigation of the Structure of Zirconia Nanoparticles by High-Resolution Transmission Electron Microscopy // *Glass Physics and Chemistry*–2002.– V.28.– No.5.– P.322 – 328.
130. Shevchenko V.Ya., Khasanov O.L., Lee Jeong Yong, Yoo D.C., Huh Y., Lee Jae Shin, Dvilis E.S., Yu.P. Pokholkov. Coexistence of Two Spatial Structures in Separate Nanocrystallites. // *Proceedings of 6th Russian-Korean International Symposium on Science and Technology KORUS-2002. June 24-30, 2002, Novosibirsk, NSTU. V.1.*– P. 410 – 413.
131. Свойства TZP керамики с различным фактором формы, изготовленной ультразвуковым компактированием нанопорошков / Хасанов О.Л. [и др.] // *Физикохимия ультрадисперсных систем: Труды V Всероссийской конференции.*– Екатеринбург, 9 – 13 октября 2000 , УрО РАН, Часть I – С. 203 – 206.
132. Кошкарев А.И. Получение пьезокерамических материалов системы на основе порошков, синтезированных плазменной денитрацией растворов. – Автореферат дисс. ... канд. техн. наук. Томск, ТПУ. – 1999. – 20 с.
133. O.L. Khasanov, J.S. Lee, Yu.P. Pokholkov. The Use of the Ultrasonic Compaction Method for the PZT Piezoelectric Ceramics Fabrication, The Use of the Ultrasonic Compaction Method for the PZT Piezoelectric Ceramics Fabrication / O.L. Khasanov, J.S. Lee, Yu.P. Pokholkov, et al. // *Proceedings of the 3rd Russian-Korean International Symposium on Science and Technology KORUS'99. Novosibirsk, NSTU, IEEE, 1999.* – V.2. – P. 557 – 560.
134. Физические величины:Справочник / Под редакцией И.С.Григорьева, Е.З.Михайлова. – М.:Энергоиздат, 1991.– 232 с.
135. Ikesue A., Kinoshita T., Kamata K., Yoshida 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.
136. Lu J., Ueda K., Yagi H., Yanagitani T., Akiyama Y., Kaminskii A. Neodymium doped yttrium aluminum garnet (Y₃Al₅O₁₂) nanocrystalline ceramic – a new generation of solid state laser and optical materials // *J. Alloys and Compounds.*– 2002.– 341(1–2). – P.220–227.
137. Ikesue A., Aung V.L., Taira T., Kamimura T., Yoshida K., Messing G.L. Progress in ceramic lasers // *Annu. Rev. Mater. Res.*– 2006.– 36.– P.397 – 429.

138. Ikesue A., Aung V.L. Progress in Nd:YAG Ceramic Lasers. // Book of abst. 3 Laser Ceramic Symposium.– France ,Paris, 2007, oct 8–10. – P.10-5-4.
139. Slatovich E.B., Lange E. Densification of Large Pores // J.Am.Cerm.Soc.–2007.– 75.–P.2498 – 2508.
140. Высокотранспарентная керамика на основе $\text{Nd}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ /Багаев С.Н. [и др.] // Фотоника.– 2007.– №5.– С.24-29.
141. Оптическая керамика $\text{Nd}^{3+}\text{Y}_2\text{O}_3$ из нанопорошков, спрессованных статическим давлением с ультразвуковым воздействием / Осипов В.В.[и др.] // Российские нанотехнологии.– 2008.–Т.3.– №7/8.
142. Хасанов О.Л. Структура и свойства циркониевой керамики, изготовленной ультразвуковым компактированием нанопорошков // Конструкции из композиционных материалов.–2007.–№1.– С.60-72.
143. Каминский А.А. Справочник по лазерам / Под ред. А.М. Прохорова.– М.: Сов. радио, 1978.–296с.
144. Effect of Ultrasonic Compaction of Nanopowder on Structure and Fracture Character of Zirconia Nanoceramics Khasanov O.L , Pokholkov Yu.P., Ivanov Yu.F et al. // In: Fracture Mechanics of Ceramics. – Kluwer Academic Plenum Publishers. – 2002. – V.13. – P. 503 – 512.
145. Хасанов О.Л., Похолков Ю.П. , Соколов В.М. Свойства циркониевой нанокерамики на основе УДП // Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы. Труды Второй межрегиональной конференции с международным участием. – Красноярск, КГТУ, 1999. – С. 206 – 208.