

ТОМСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ

О.Л. Хасанов, З.Г. Бикбаева

**НАНОСТРУКТУРНАЯ КЕРАМИКА.
ПОРОШКОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ
КОМПАКТИРОВАНИЯ
КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ**

АННОТАЦИЯ

Цели и задачи: – *ознакомление* с разветвлённой классификацией наноматериалов, выделение из широкого класса наноматериалов объёмных наноструктурных материалов, а именно, наноструктурной керамики. Знание, что наноструктурная (нанокристаллическая) керамика составляет *один из типов наноматериалов* и по своему назначению представляет три основных класса объёмных материалов: строительных, конструкционных и функциональных. Знание особенностей физических и химических свойств наноструктурных материалов по сравнению с традиционными конструкционными материалами.

Ознакомление с особенностями порошковой технологии компактирования конструкционных материалов. Рассмотрение основных технологических методов компактирования порошков и выделение *специфических требований* при компактировании нанопорошков, связанных с высокой удельной поверхностью нанопорошков, склонностью к агломерированию, существенно более высокими (по сравнению с традиционными порошками) значениями межчастичного и пристенного трения при компактировании, упругим последствием компактов.

Ознакомление с *новыми подходами*, применяемыми в последнее время в порошковых технологиях, как выделение порошков определённых фракций из нанометрового диапазона, применение динамических, высокоэнергетических и импульсных методов прессования, ультразвуковое квазирезонансное прессование.

ЛЕКЦИЯ 1 НАНОМАТЕРИАЛЫ И ИХ КЛАССИФИКАЦИЯ.

Наноматериалы и их классификация. Классификация по геометрической размерности. Объёмные наноструктурные материалы. Керамики конструкционного, функционального назначения, пьезосегнетоэлектрические керамики, оптически прозрачные керамики.

Классификация по геометрической размерности.

Терминология по наноматериалам и нанотехнологиям в настоящее время только устанавливается.

Самый простой подход связан с геометрическими размерами структурных элементов. Минимальный размер структурных элементов составляет $(0,1-1,0) \cdot 10^{-9}$ нм, т.е по существу отвечает размерам отдельных атомов и молекул, максимальный размер – **100 нм**– установлен условно. Высказываются мнения, что верхний предел (максимальный размер элементов) нанокристаллического состояния должен быть связан с каким – либо характерным физическим параметром. Например, в работе Лиопо В.А. (*Размерная граница между наносостоянием и объёмной фазой // В сб. тезисов 2 Всероссийской конференции по наноматериалам « Нано-2007» 13-16 марта 2007.– Новосибирск, 2007, С. 473*) предлагается связать размерную границу между наносостоянием и объёмной фазой с температурой Дебая: размерная граница между наносостоянием и объёмной фазой (L_0) принята равной 100нм, что совершенно ничем не обосновано и противоречит многочисленным экспериментальным данным, которые показывают, что на физические свойства размер частиц (r) не оказывает влияния уже при $r > 30$ нм. Величина $L_0=100$ нм принята для всех веществ, независимо от их состава и свойств. По физическому смыслу величина L_0 должна разграничивать характер протекания процессов: при $r > L_0$ размер образца можно не учитывать, при $r < L_0$ параметры физических свойств зависят от r . Автор предлагает связать значение параметра L_0 со значением температуры Дебая и таким образом конкретизировать для различных веществ значение размерной границы между наносостоянием и объёмной фазой.

Объёмные наноструктурные материалы

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

Известно большое множество нанопорошков различного назначения, как из простых веществ, так и бинарных и более сложных соединений из классов оксидов, нитридов, карбидов и т.д. Их количество многократно превышает число элементов в периодической таблице Д.И. Менделеева.

Нанопорошки используются как промежуточный продукт, который позволяет создавать материалы с качественно новыми свойствами благодаря тонкой структуре: металлы, сплавы, керамики и различные нанокомпозиты.

Актуальным примером полимер-матричных нанокомпозитов являются органические стёкла оптического качества, твёрдость и прочность которых можно значительно усилить введением небольшого количества наночастиц из керамики. При этом прозрачность стекла практически не должна ухудшаться, поскольку размер отдельных наночастиц многократно меньше длины волны светового излучения.

Другой широко разрабатываемый тип композиционных наноматериалов – матричные наноструктурные композиты. В структуру металла, например, алюминиевого или титанового сплава, вводят наночастицы твёрдой и стабильной по отношению к матричному металлу керамики, что механически усиливает материал и расширяет область стабильности его микроструктуры и свойств в высокие температуры. Так, для упрочнения алюминиевых сплавов перспективными рассматриваются частицы слабо агрегирующих нанопорошков или нановолокна оксида алюминия или карбида кремния. Область термической стабильности высоких механических свойств подобных алюминий-матричных материалов может быть расширена почти на 200° С.

Также с применением порошковых нанотехнологий успешно решается проблема хрупкости твёрдых материалов – керамик. Уменьшение размеров кристаллитов для многих типов керамик способствует повышению их трещиностойкости (ударной вязкости) и многократному повышению высокотемпературной пластичности. Ещё более расширяется спектр конструктивных применений керамик благодаря созданию новых нанокompозитов керамика-керамика и керамика-металл.

Например, широко распространённый **оксид алюминия** обладает высокой твёрдостью, но благодаря особенностям его кристаллической структуры керамика, получаемая традиционными технологиями, оказывается хрупкой. Использование композиционного нанопорошка, содержащего наряду с оксидом алюминия около 10 масс. % оксида циркония, позволяет получить наноструктурный **композит керамика-керамика**. Более пластичные кристаллиты оксида циркония придают керамике сочетание **высокой трещиностойкости** с высокой твёрдостью, присущей матрице оксида алюминия.

В приведенных примерах наноматериалы отличаются повышенными механическими свойствами и в основном, предназначены для конструктивных применений. Известна масса применений нанопорошков для синтеза новых материалов или структур, выполняющих функциональные задачи, например, по созданию новых магнитных, оптических и электропроводных материалов, новых источников энергии. В частности, современные литиевые батареи в основном базируются на применении в конструкции электродов **нанопорошков** различных типов **сложных соединений**. Новые топливные элементы, разрабатываемые на основе твердооксидных систем, в большой степени основаны на применении порошковых технологий. Можно привести множество других примеров, где нанопорошки уже позволяют решить актуальные технические задачи или будут использованы в ближайшей перспективе.

В России порошковые нанотехнологии имеют давнюю историю, в этой сфере имеется много научных школ.

Порошковые нанотехнологии формируют значительную долю рынка всех нанотехнологий, особенно на начальном этапе развития инноваций в данной сфере.

В цепочке технологий « **синтез нанопорошков – формование – спекание** » конечный продукт, наноматериал, оказывается весьма чувствителен ко всем этапам своей предистории, начиная с параметра качества нанопорошков. Определённая тонкая структура наноматериалов ответственна за высокие ключевые свойства, актуальные для определённого применения. В случае конструктивной керамики это трещиностойкость и прочность, в случае оптической керамики – высокая прозрачность, в топливных элементах – высокая плотность генерирования энергии. Таким образом, целевые высокие свойства достигаются путём формирования определённых структур наноматериалов из нанопорошков, разработка и реализация таких способов и является собственно предметом технологических исследований в порошковых нанотехнологиях.

Известны несколько параметров нанопорошков, которые очень важны для оценки их качества. Первый – это **средний размер частиц**, второй – **спектр распределения частиц по размерам**, который существенно зависит от метода получения. Например, метод электровзрыва проволоки даёт широкий спектр частиц. Если средний размер равен 30 нм, то в порошке будут встречаться частицы от нескольких до 200 нм и даже порядка 1 мкм. Метод лазерного испарения и конденсации имеет довольно узкий спектр распределения частиц по размерам. Третье очень существенное качество нанопорошков – агрегируемость. У нанопорошков есть очень важная **особенность**: при малых размерах они имеют высокую активность к **объединению друг с другом**, собираться в агрегаты. **Агрегаты** бывают слабыми, их можно легко разрушить, например, поместить в жидкость и разбить ультразвуком. Бывают агрегаты прочные, когда сцепление между частицами имеет уровень сильных химических связей, которые не удаётся разрушить ультразвуком и другими физическими воздействиями. Применение таких порошков ограничено для создания конструкционных материалов и наноструктур, применяемых в функциональных устройствах. Ценность в создании новых материалов представляют именно слабо агрегированные порошки.

Для получения изделий из ультрадисперсных материалов требуется провести **компактирование** порошков. Наиболее освоены для этого технологии прессования в высоком вакууме, спекание под давлением, горячее изостатическое прессование и высокотемпературная газовая экструзия. В последние годы идут разработки **новых технологий компактирования наноструктурных материалов**. К их числу относят различные импульсные методы, включая ударно-волновое, например, путём взрыва, магнитно-импульсное и гидродинамическое прессование, прессование с наложением ультразвукового воздействия, электроимпульсное прессование и другие. Однако при компактировании возникает много проблем. Одна из них – это сохранение нанокристаллической структуры, то есть **предотвращение рекристаллизации** и образования крупных пор, **обеспечение равномерной плотности**. Это требует подавления при спекании массопереноса из-за термоупругого последействия, зональной обособленности (зон разной плотности), объёмной усадки (мест разной межзёренной плотности) и при прессовании преодоления большого межзёренного трения. При компактировании нанокристаллических порошков в конкретные изделия необходимо учитывать их специфические свойства: значительную удельную поверхность и избыточную поверхностную энергию.

Конструкционные наноматериалы

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

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

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

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

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

Керамики обладают высоким уровнем межатомной связи и применяются в качестве конструкционных и функциональных материалов.

Конструкционными называют материалы, обеспечивающие целостность и несущую способность конструкций тех или иных изделий. Для таких материалов важными, как правило, являются физико-механические свойства: модули сдвига и упругости, пределы прочности, относительные удлинения и другие. В качестве конструкционных жаропрочных и коррозионно-стойких материалов применяют SiC, Si₃N₄, ZrO₂, ZrC, Al₂O₃, TiC, BeO, MgO, AlN, ZrB₂ и др.

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

Анализ проведенных в последние годы отечественных и зарубежных исследований свидетельствуют о высокой перспективности следующих основных типов конструкционных наноматериалов: наноструктурных керамических и композиционных изделий точной формы, создание наноструктурных твердых сплавов для производства режущих инструментов с повышенной износостойкостью и ударной вязкостью, разработка наноструктурных защитных термо- и коррозионно-стойких покрытий, формирование обладающих повышенной прочностью и низкой воспламеняемостью полимерных композитов с наполнителями из наночастиц и нанотрубок.

В настоящее время известно несколько наиболее освоенных технологий компактирования и консолидации наноструктурных конструкционных материалов, которые будут рассмотрены далее.

В лабораторных исследованиях получены образцы *изделий из нанофазной керамики (плотности на уровне 0,98–0,99 от теоретического значения)* на основе оксидов алюминия и ряда переходных металлов. Экспериментально подтверждено, что плотная наноструктурная керамика имеет повышенную пластичность при сравнительно невысоких температурах. Увеличение пластичности при уменьшении размера частиц вызвано сдвиговым перемещением нанокристаллических зерен относительно друг друга при наложении нагрузки. При этом отсутствие нарушения межзеренной связи объясняется эффективным диффузионным переносом атомов в приповерхностном слое частиц. В перспективе повышенная пластичность означает возможность сверхпластичного формования керамических композиционных изделий, что исключает необходимость трудо- и энергозатратной финишной обработки материалов высокой твердости.

Основными характеристиками конструкционных материалов являются: модуль Юнга, предел текучести, предел прочности, предел усталости, износостойкость, вязкость разрушения (критический коэффициент интенсивности напряжений для острых концентраторов и трещин). В отличие от модуля Юнга, который мало зависит от структуры материала, все остальные характеристики структурочувствительны, т.е. могут управляться посредством целенаправленного изменения структуры, в частности

изменением номенклатуры и концентрации структурных дефектов, размеров зерен, ячеек и других субструктурных единиц.

Наиболее важными в практическом отношении для конструкционных применений являются материалы на основе *диоксида циркония, оксида алюминия*, а также некоторые другие *простые и сложные оксиды, карбиды, нитриды, бориды*.

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

Функциональная керамика

Функциональными называют материалы, характеризующиеся ярко выраженным свойством и предназначенные для создания специализированных изделий и устройств. Это могут быть материалы с особыми физическими свойствами, например, электрическими, магнитными, тепловыми, оптическими, пьезоэлектрическими и другими свойствами. К функциональным материалам относятся аккумуляторы энергии, накопители водорода, катализаторы, сенсорные материалы – преобразователи того или иного внешнего воздействия в электрические сигналы или изменяющие свои размеры, фотоэлектрические, пьезоэлектрические и другие. Как функциональные материалы керамики применяют, например, в качестве резисторов – NbC, SiC; фильтров (пористых изделий) – ZrO₂, ZrC, SiC, Al₂O₃, TiB₂, Si₃N₄, термоэлементов ZrB₂, TiC, электродов SiC, LaB₆, Y₂O₃ и др. [5].

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

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

Исходным сырьём для получения пьезокерамики служат искусственно синтезированные химические соединения, являющиеся сегнетоэлектриками. Наиболее распространены в настоящее время типы сегнетоэлектрической керамики — однофазные керамические материалы на основе отдельных соединений (титанат бария), двойных или тройных твёрдых растворов (цирконат–титанат свинца). Склонность к образованию твёрдых растворов с неограниченной растворимостью, используют для корректировки параметров сегнетокерамических материалов. При введении малого количества модифицирующих добавок структура керамики на основе твёрдых растворов изменяется незначительно, в то время как электрофизические характеристики изменяются существенно (в некоторых случаях на порядок). Этим объясняется множество разработанных составов для различных практических применений.

Существует взаимосвязь состава, структуры, условий получения кислородсодержащих соединений (твёрдых растворов) с электрофизическими свойствами пьезокерамики.

В керамическом материале вследствие особенностей технологии его изготовления всегда существуют внутренние и внешние *дефекты в виде пор, включений, микротрещин*. Поры являются одним из факторов, оказывающих существенное влияние

на процесс разрушения керамики. Влияние пор неоднозначно и зависит от их количества, формы, размеров и пространственной ориентации. Как правило, поры локализируются на границах зёрен в особенности на участках стыковки нескольких зёрен. Даже в материалах обладающих высокой плотностью (более 99 %) наблюдаются остаточные микропоры, расположенные преимущественно по границам зёрен. Поры есть концентраторы напряжений и могут вызывать изменение траектории трещины, которая распространяется в наиболее слабых местах, какими служат границы зёрен. Источником разрушения могут быть микропоры внутри зёрен. Размер пор, инициирующих разрушение в керамических материалах, составляет 20–200 мкм .

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

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

Мелкозернистая керамика имеет ряд особенностей, ярко проявляющихся в области фазового перехода. Например, с уменьшением размера кристаллитов (областей когерентного рассеяния) возрастают микродеформации, которые могут служить причиной подавления сегнетоэлектрических свойств. То есть диэлектрическая проницаемость и величина зерна неоднозначно связаны: возможно, что диэлектрические свойства подавляются при малом зерне. Подтверждением этого служит исследование, в котором экспериментально показано, что диэлектрическая проницаемость титанат-бариевой керамики уменьшается при снижении размеров её зёрен. При температуре 70 °С на частоте 10 кГц, для керамического BaTiO₃ диэлектрическая проницаемость уменьшается от $\epsilon=2520$ до $\epsilon=780$ для образцов со средней величиной зерна соответственно $d=1200$ нм и $d=50$ нм.

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

Плотность керамики ρ , относительная диэлектрическая проницаемость $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$, тангенс угла диэлектрических потерь $tg\delta$, механическая добротность Q_m , размер и дисперсия распределения зёрен по размерам, размер и дисперсия распределения пор по размерам являются критическими характеристиками при получении пьезокерамики.

Несмотря на значительные достижения предшествующих многочисленных разработок, прогресс в совершенствовании указанных материалов в последние годы снизился. Это объясняется тем, что возможности улучшения электрофизических свойств пьезокерамики путём изменения химического состава практически исчерпаны. Вследствие этого на первый план выступает задача поиска новых приёмов совершенствования структуры и морфологии уже существующих материалов, которая может решаться, в частности, за счет применения различных физических воздействий, как

при приготовлении исходных порошков, так и в процессе изготовления керамики. Такими приёмами могут быть, в частности, методы компактирования сухих НП, обеспечивающие равномерное распределение плотности в прессовках сложной формы без применения каких-либо пластификаторов, являющихся потенциальными источниками примесей и дополнительной пористости в спекаемых изделиях, минимизацию внутренних напряжений и макродефектов (расслоения, трещин).

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

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

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

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

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

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

Основными факторами, существенно влияющими на **прозрачность керамики**, являются кристаллическая многофазность (гетерогенность), характер структуры, взаимное расположение кристаллов, их размер, наличие стекловидной и газовой фаз

Наиболее благоприятной кристаллической структурой является та, у которой различие коэффициентов преломления по оптическим осям равно нулю, т.е. отсутствует анизотропия. Это – **кубическая сингония**, в которой коэффициенты преломления кристаллов по осям равны между собой. Ориентация кристаллов (в случае некубической сингонии) повышает светопропускание керамики, беспорядочное, хаотичное расположение их приводит к снижению прозрачности, поскольку происходит рассеивание света, а не направленное его прохождение. Существенное влияние на рассеивание света оказывает размер кристаллов.

Максимальное рассеивание имеет место в случае, когда длина волны падающего света соответствует размеру кристалла. В связи с этим для керамического материала, пропускающего свет в видимой области спектра с длинами волн от 0,4 до 0,8 мкм, необходимо избегать наличия кристаллов с размером от 0,4 до 0,8 мкм. Присутствие стекловидной фазы в керамическом материале с коэффициентом преломления, как правило, отличающимся от коэффициента преломления кристаллической фазы, снижает прозрачность. Особо отрицательное влияние на светопропускание оказывает газовая фаза (поры). Обусловлено это тем, что показатель преломления газовой фазы резко отличается от показателя преломления кристаллических фаз. Так для кристаллов окиси алюминия он равен 1,76, для воздуха 1,0. Зависимость светопропускания керамики на основе окиси алюминия от пористости при разных длинах волн представлена на рисунке 1.

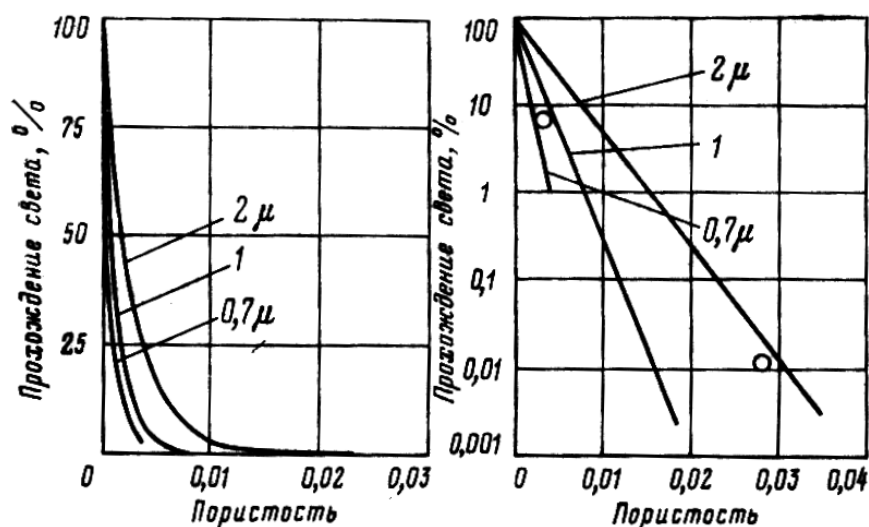


Рис. 1. Светопропускание поликристаллической керамики на основе Al_2O_3 в зависимости от пористости (эквивалентная толщина образца 0,5 мм)

Как видно из рисунка 1, светопропускание понижается до 0,01% при объеме пор всего 3%. При пористости 0,3% пропускание света составляет всего 10% пропускания через совершенно плотный образец. Светопропускание для керамики из поликристаллической окиси алюминия зависит от пористости, толщины образца, вида и количества добавок и примесей в керамике, диаметра кристаллов, длины волны падающего света. Кроме указанного одним из важных факторов, влияющих на прозрачность монофазной керамики, является ее показатель преломления. Чем выше показатель преломления керамического материала, тем в большей степени при уменьшении длины волны падающего света происходит его отражение от абсолютно гладкой поверхности прозрачного материала

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

Получение прозрачной керамики из высокодисперсных порошков, регулирование микроструктуры керамики рассмотрены в цикле работ Е.С. Лукина (*Лукин Е.С. Современная высокоплотная оксидная керамика с регулируемой микроструктурой. Часть 3. Микроструктура и процессы рекристаллизации в керамических оксидных материалах // Огнеупоры и техническая керамика. – 1996. – №7. – С. 2-7.*)

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

Одним из важных направлений на этом пути является создание **высокопрозрачной керамики $Nd^{3+}:YAG$** (иттрий-алюминиевый гранат, активированный неодимом), $Nd^{3+}:Y_2O_3$ (оксид иттрия, активированный неодимом, представляющий собой твёрдый раствор неодима в кубическом оксиде иттрия) и из других оксидов – активных сред твердотельных лазеров. Преимущество лазерной керамики перед монокристаллами – большие размеры, возможность создания многослойных элементов с большой концентрацией активных центров и более низкая цена.

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

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

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

Экспериментальные исследования показали, что дальнейшее улучшение оптических и лазерных характеристик нанокристаллических керамик будут затруднены без фундаментальных знаний о свойствах и структуре границ между зёрнами, толщине, составе этих границ, поскольку межзёрненные границы и поры материала керамики

определяют потери лазерного излучения в материале керамики. В цикле работ, (например, Акчурун М.Ш., Гайнутдинов Р. В., Каминский А.А. *Механизмы образования и свойства лазерных нанокристаллических керамик на основе кубических оксидов Y_2O_3 и $Y_3Al_5O_{12}$ // Поверхность. Рентген., синхротрон. и нейтрон. исслед. – 2006. — № 9. – С.78–82.*) выдвинуто предположение о механизме образования высокопрозрачных керамик на основании анализа тонкой морфологии зёрен и кристаллографических особенностей межзёренных границ и их тройных стыков, сделано предположение, что в основе механизма образования высокопрозрачных керамик лежат процессы **двойникования**, и уникальные свойства прозрачных нанокристаллических керамик объясняются **особым состоянием границ раздел**, (прозрачность межзёренных границ связывается с образованием двойниковых швов в межзёренных границах). А именно – если граница представляет собой плоскость двойникования, то к зеркальной плоскости симметрии из соседних зёрен притягиваются дефекты противоположного знака, которые могут аннигилировать на границе, это позволяет двойниковым границам более эффективно, чем дислокациям «заметать» дефекты кристаллической структуры при своём движении. Поэтому структура отдельных зёрен и границ в таких нанокристаллических материалах более совершенна. Граница является в данном случае зеркальной плоскостью симметрии, которая объединяет атомы в соседних зёрнах, т.е. является естественной кристаллографической границей. С этих позиций хорошо объясняется высокая прозрачность керамик кубических оксидов Y_2O_3 и $Y_3Al_5O_{12}$. Дело в том, что нарушение кристаллической структуры вблизи плоскости двойникования обычно не превышает половины параметра решётки и не может мешать прохождению света.

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

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

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

ЛЕКЦИЯ 2

ОСОБЕННОСТИ ОБЪЁМНЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Особенности объёмных наноструктурных материалов, роль границ зёрен. Условия формирования наноструктуры материалов, агломераты наночастиц. Микро-и макроструктура порошкового компакта. Трение в порошковом компакте. Градиенты плотности в порошковых компактах. Особенности объёмных наноструктурных материалов, роль границ зёрен.

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

Особенности объёмных наноструктурных материалов, роль границ зёрен.

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

Образование наноструктур ведёт к своеобразным структурным свойствам, например, к изменению постоянной решётки по сравнению с массивным твёрдым телом. В частности, установлено, что размер зёрен является критичным для фазового состояния ряда полиморфных наноструктурных материалов (табл. 1).

Таблица 1.

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

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

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

Существуют *различные виды нанокристаллических материалов* (рис. 1.). По геометрическим признакам их можно разделить на ноль-мерные атомные кластеры и частицы, одно- и двумерные мультислои, покрытия и нанофазные материалы.

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

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

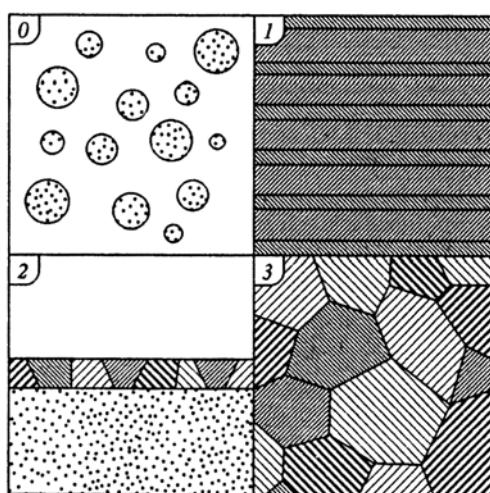


Рис. 1. Схематическое представление четырёх типов наноструктурных материалов, различающихся размерностью структурных единиц: 0 – атомные кластеры и частицы; 1 – мультислои; 2 – ультрамелкозернистые покрытия; 3 – объёмные нанокристаллические материалы.

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

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

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

Микро-и макроструктура порошкового компакта.

Поведение НС материалов часто определяется *процессами на границе частиц или зерен*. Например, нанокерамика может деформироваться пластически достаточно заметно за счет скольжения по границам. Эта «сверхпластичная» деформации находится в

сильном противоречии с хрупким поведением, ассоциирующимся с обычной керамикой. Из-за большого количества границ и, как следствие, этого большого, количества коротких диффузионных расстояний, пенометаллы и керамики используют как твердофазный связующий агент для соединения вместе других (иногда разнородных) крупнозернистых материалов. Есть сведения, что некоторые керамики обладают исключительно низкой теплопроводностью. Это позволяет использовать их в качестве теплозащитных покрытий.

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

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

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

Структура границ зёрен.

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

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

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

Таким образом, граница зёрен представляет собой гомофазную внутреннюю границу раздела. Границы зёрен представляют собой разупорядоченные (по сравнению с соседними зёрнами) двумерные дефекты, толщина которых не превышает нескольких межатомных расстояний (5–10 Å). Из-за большой структурной проницаемости границ энергия активации процесса диффузии по границам зёрен, как правило, существенно меньше объёмной, а перенос атомов происходит на несколько порядков быстрее, чем в объёме совершенного кристалла.

Исследования показали, что структура границ раздела в наноматериалах близка к таковой в обычных поликристаллах, и степень порядка во взаимном расположении атомов высока, (рис. 2, рис.3).

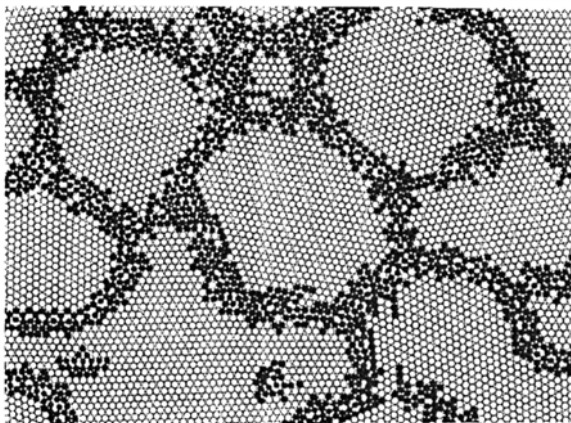


Рис. .2. Смоделированная с использованием потенциала Морзе модель атомной структуры нанокристаллического материала (чёрным обозначены атомы в зернограницных областях)

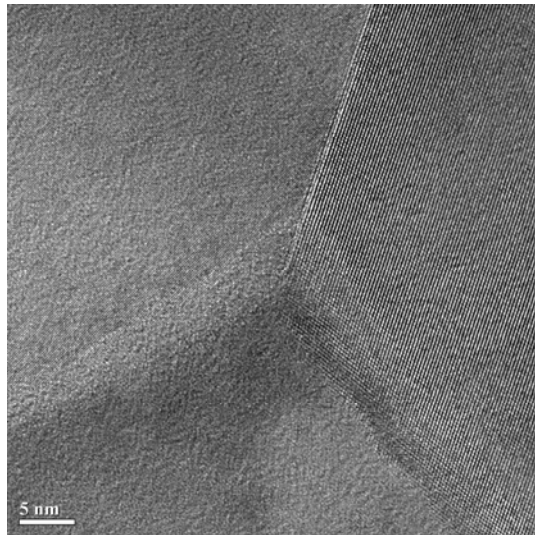


Рис. 3. Микрофотография границы зёрен и тройного стыка: диоксидциркониевой керамики, изготовленной в Нано-Центре ТПУ (просвечивающий электронный микроскоп JEM-2100 F, JEOL)

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

- кристаллографических параметров, описывающих взаимную ориентацию двух кристаллов и границы раздела между ними;
- химического состава границы, или иными словами, природы и распределения адсорбированных атомов;
- потенциала взаимодействия между атомами;
- природы атомной релаксации, в результате которой достигается расположение атомов с минимальной свободной энергией упругих и концентрационных возмущений в направлении перпендикулярном границе.

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

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

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

Малоугловые и большеугловые границы зёрен.

Решётки смежных зёрен развёрнуты на некоторый угол. Если этот угол мал (обычно менее 15 градусов), то границу называют малоугловой, если угол больше – большеугловой (рис. 4). Кроме малоугловых и большеугловых различают границы специальные.

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

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

где n_d – количество дислокаций на единицу длины; r_d – радиус дислокаций; ρ_d – плотность дислокаций.

Эта модель применяется для теоретических расчётов и недостаточно точна.

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

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

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

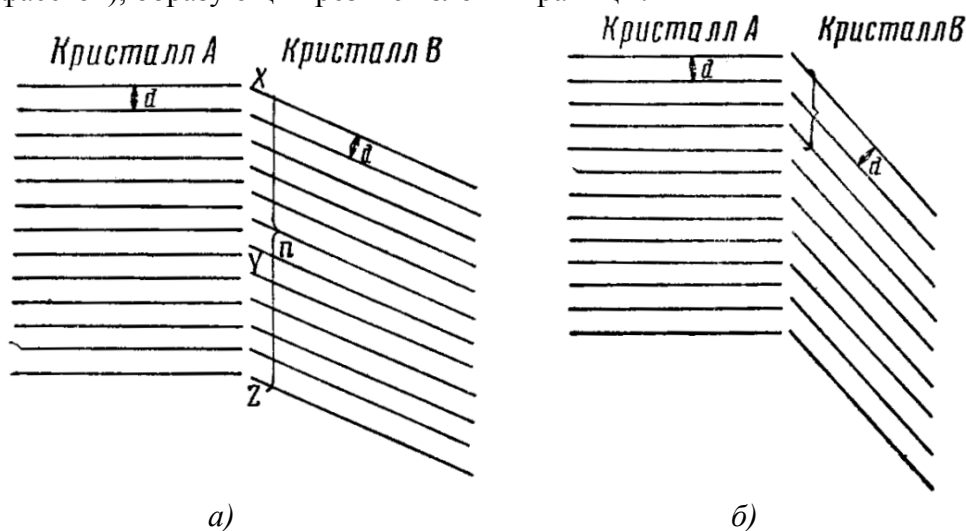


Рис. 4. Схемы границ: а) с малым углом; б) с большим углом

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

Границы раздела компактированных нанокристаллических материалов могут содержать три типа дефектов:

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

Наличие междоузельных атомов на границе зёрен определяется коэффициентом обогащения.

Эти дефекты являются структурными элементами границ раздела с уменьшенной плотностью.

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

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

Из литературы известны наблюдения неоднородного состояния наночастиц. В большинстве случаев при объяснении сосуществования фаз используется понятие макроскопической границы раздела. Возможность сосуществования фаз в зерне, например, *c-t* и *t-m* фаз (*c*, *t*, *m*- соответственно кубическая, тетрагональная и моноклинная) в диоксид-циркониевой керамике ZrO_2 , представляется в виде доменов, разделённых или явной междоменной границей, или так называемой «полукогерентной» границей, насыщенной дислокациями несоответствия.

Академиком В.Я. Шевченко предложена структурная модель «наночастицы – кентавра» для обоснования наноструктурного состояния малых частиц как нового промежуточного состояния конденсированного вещества, которому свойственен плавный («когерентный») переход одной пространственной структуры в другую. Экспериментально подтверждено сосуществование в одной наночастице нескольких полиморфных модификаций, разделённых протяжённой когерентной границей. Такое сосуществование структур названо «*кентавром*» и показано, что это особое наноразмерное состояние вещества, реализующееся в диапазоне размеров 1–100 нм, (рис. 5.).

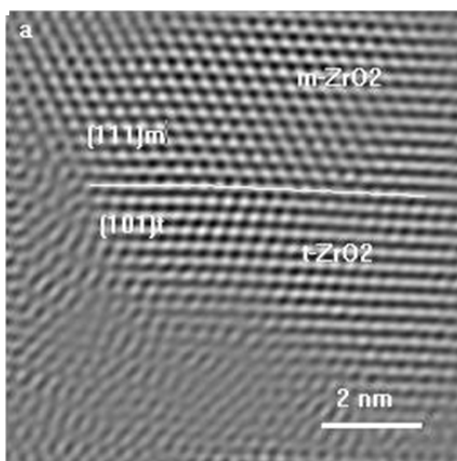


Рис. 5. HRTEM-анализ наночастицы из нанопорошка ZrO_2 , подвергнутой УЗВ $W=3$ кВт: область частицы, содержащая две различные пространственные структуры (*t*- и *m*-фаз ZrO_2) с плавной границей раздела (просвечивающий электронный микроскоп JEM-3010EX, JEOL)

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

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

$$\Delta V_{\text{гр}} = 1 - [(D - s) / D]^3, \quad (2)$$

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

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

а объёмную долю тройных стыков как разность:

$$\Delta V_{\text{тс}} = \Delta V_{\text{гр}} - \Delta V_{\text{гз}} \quad (4.)$$

На рисунке 6 представлены рассчитанные по этим формулам зависимости указанных объёмных долей:

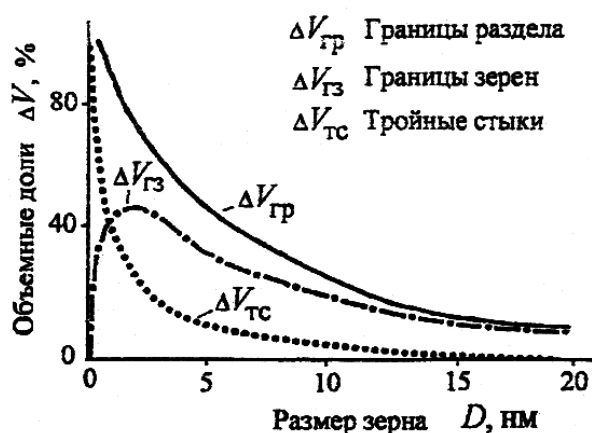


Рис. 6. Зависимость объёмных долей границ раздела, границ зёрен и тройных стыков

Видно, что с уменьшением размера зёрен от 1 мкм до 2 нм объёмная доля границ раздела (межзёренной компоненты) увеличивается с 0,3 до 87,5%. Объёмные доли межзёренной и внутризёренной компонент достигают одинакового значения (по 50%) при размере зерна порядка 5 нм. После уменьшения размера зерна ниже 10 нм начинает сильно возрастать доля тройных стыков. Тройным стыком (triple junction) называется линия касания трёх зёрен (рис. 7). *Тройные стыки* наиболее часто встречаются среди всех линий касания, которые существуют в поликристаллах. Тройные стыки границ зёрен, где стыкуются границы зёрен с разными углами разориентировки, служат препятствием для движения зернограничных дислокаций.

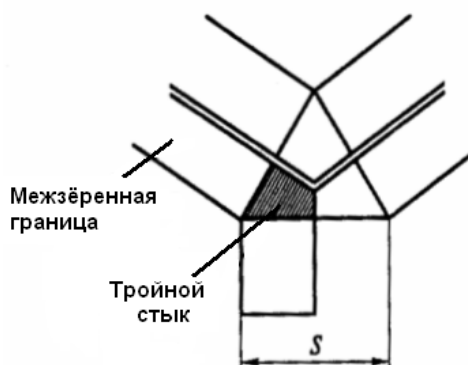


Рис. 7. Схема тройного стыка (s – ширина границы)

Следует отметить ещё два типа границ в кристаллах. Одни из них, называемые двойниковыми, образуются двумя смыкающимися кристаллами, расположенными друг относительно друга в определённом геометрическом соотношении. В одних случаях –

один кристалл в двойнике является зеркальным отражением другого в плоскости двойникования, в других – двойник образуется при вращении кристалла вокруг прямой, называемой двойниковой осью. Иногда операции преобразования складываются из отражений и поворотов: две части двойника соединяются по двойниковой плоскости и двойниковой оси; в этих местах атомы должны быть общими для обеих половинок. Двойники образуются либо в процессе роста, либо при механической деформации кристалла. Иногда вдоль границы разориентации скапливаются дислокации, так что существование двойников можно поставить в связь с присутствием дислокаций.

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

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

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

Сложность предсказания свойств границ зёрен связана с большим разнообразием их структур. Границы зёрен основательно изучены в металлах, в том числе в металлах с нано и субмикроскопическими размерами зёрен.

Общие физические принципы, описывающие структуру и адсорбцию в границах металлических материалов, относятся и к неметаллам. Изменения и дополнения связаны главным образом с наличием в неметаллах заряженных дефектов. В неметаллах возникает ещё один дополнительный фактор, влияющий на зернограничную диффузию (в особенности в керамиках и ионных соединениях) – это пространственный заряд, окружающий границы зёрен в таких материалах и распространяющийся в объём кристалла. Кроме того, в оксидах и керамиках очень трудно контролировать чистоту и стехиометрию этих материалов. Перечисленные факторы затрудняют изучение структуры межзёренных границ и зернограничную диффузию в керамиках.

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

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

Условия формирования наноструктуры материала

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

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

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

Аналитическое условие спекания нанокристаллической керамики:

$$\frac{1}{\rho_c(1-\rho_c)} \left(\frac{d\rho_c}{dt} \right) \propto \frac{1}{d^n r_n} \exp\left(-\frac{Q}{RT_{cn}} \right), \quad (5)$$

где ρ_c – относительная плотность керамики, d – размер частицы спекаемого порошка, n – константа, которая зависит от механизма спекания, r_n – радиус поры, Q – энергия активации спекания, R – газовая постоянная, T_{cn} – абсолютная температура спекания. Из (5) следует, что самая высокая скорость уплотнения происходит при **наименьших размерах пор**.

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

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

Обычно такое распределение пор связано с высокой плотностью прессовки из не агломерированных или слабо агломерированных порошков. **Малые размеры пор** и их **узкое распределение по размерам** приводят к достижению высокой плотности вместе с замедленным ростом зёрен, что демонстрировалось для многочисленных не агломерированных порошков типа Al_2O_3 , Y_2O_3 , ZrO_2 и TiN.

Резкий рост зёрен в различных керамических материалах, таких как $ZrO_2-3\%Y_2O_3$ (Y-TZP), $ZrO_2-Al_2O_3-Y_2O_3$, SnO_2 , наблюдался даже при спекании с контролируемой скоростью, но при превышении некоторой температуры, зависящей от фазового состава порошков или давления предварительного компактирования (рис. 8–10).

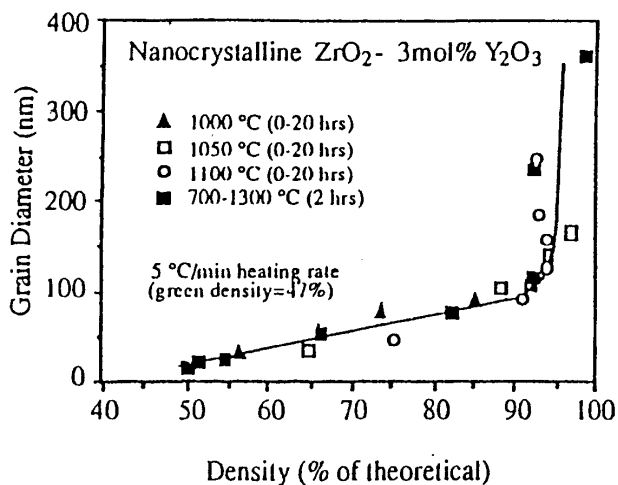


Рис. 8. Зависимость размера зерна от плотности в нанокерамике Y-TZP. Рост зёрен усиливается, когда пористость становится закрытой (плотность 95%), независимо от температуры и длительности спекания

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

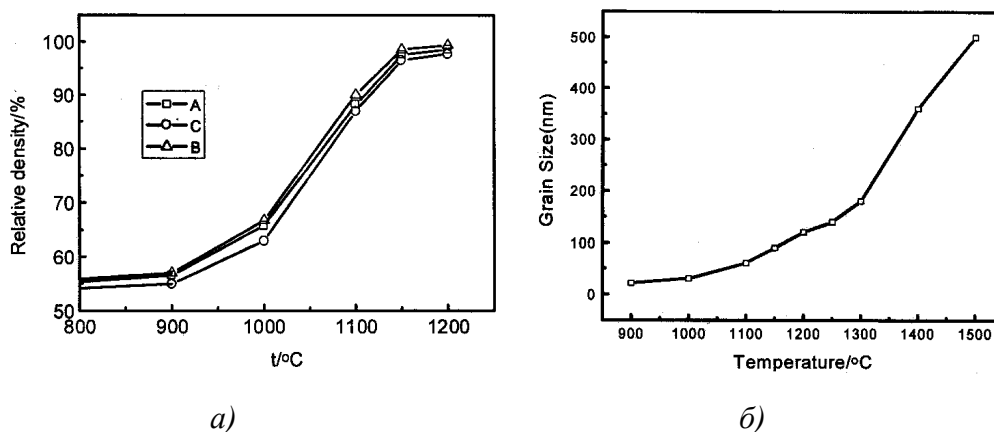


Рис. 9. Изменения размера зёрен d_3 Y-TZP при различных температурах спекания $T_{сп}$ (a); зависимость относительной плотности ρ_c от d_3 (б). Исходный порошок синтезирован методом нагревания водно-спиртовых растворов солей. Высокая плотность достигалась лишь при $T_{сп} > 1150$ °C, когда зёрна выростали до размеров ~ 100 нм

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

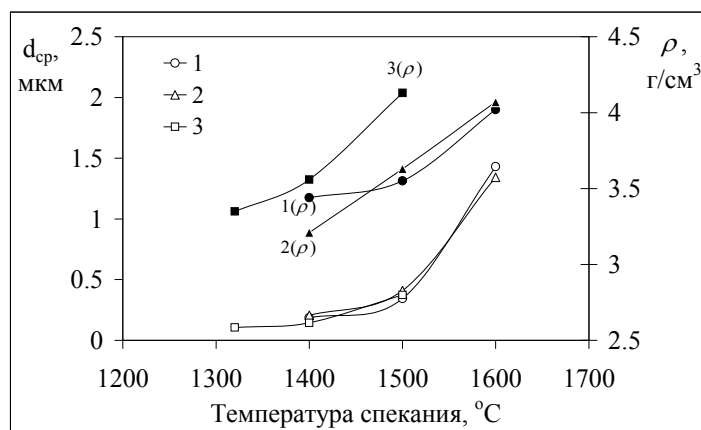


Рис. 10. Зависимости размера зёрен и плотности керамики $ZrO_2-Al_2O_3-Y_2O_3$ из НП, синтезированной методом лазерного испарения мишеней: 1 - давление сухого прессования $P=150$ МПа, длительность спекания $\tau_{сп}=4$ часа; 2 - $P=200$ МПа, $\tau_{сп}=4$ часа; 3 - $P=250$ МПа, $\tau_{сп}=2$ часа

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

Прогресс в компьютерном моделировании и экспериментальной технике определения характеристик порошкового тела теперь позволяют количественно характеризовать и моделировать микроструктуру прессовок. Эти возможности обеспечивают научную и технологическую основу, необходимую для предсказания и управления эволюцией микроструктуры в процессе прессования нанопорошков.

Микро и макроструктура порошкового компакта. Агломераты наночастиц. Трение в порошковом компакте.

Одной из главных причин изменения физических и химических свойств малых частиц по мере уменьшения их размеров является возрастание в них относительной доли «поверхностных» атомов, находящихся в иных условиях (координационное число, симметрия локального окружения и т.п.), чем атомы объёмной фазы. С энергетической точки зрения уменьшение размеров частицы приводит к возрастанию доли поверхностной энергии в её химическом потенциале. Движущей силой агломерации наночастиц является стремление минимизировать поверхностную энергию. В идеале при отсутствии помех частицы объединяются с образованием крупных порошков, представляющих, по существу, разновидность компактного состояния с образованием агломератов.

Характер и поведение гранул (агломератов), которые образуют порошок, имеют основное влияние на микроструктуру компакта. Как начальный пример, рассматриваются различия в реакциях на воздействие между металлической частицей, керамической гранулой при температуре выше температуры затвердевания её связующего (T_g), и керамической гранулой при температуре ниже T_g её связующего (рис. 11).

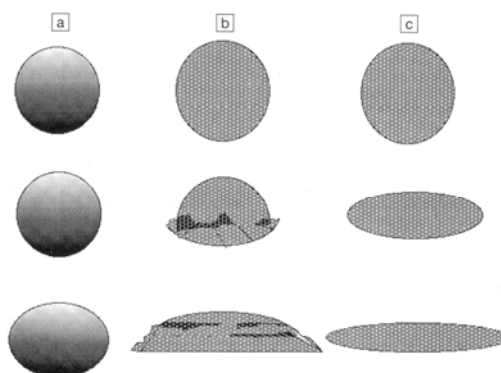


Рис. 11. Сравнение поведения деформации для: *a* – агломерата металлических частиц, *b* – керамического агломерата при температуре меньше затвердевания связующего T_g , *c* – керамического агломерата при температуре больше T_g связующего. Сила эквивалентного сжатия увеличивается на иллюстрации сверху вниз

На основании модели «частица-по-частице», металлическая частица сопротивляется деформации, пока не достигнут предел текучести металла (рис. 11.*a*). Керамические частицы, напротив, будут деформироваться под воздействием относительно малой величины силы. По существу, уже под небольшим одноосным напряжением керамические агломераты хорошо компактируются (за счёт их разрушения), в то время как металлические частицы и их агломераты только начинают деформироваться

Но *кроме нагрузки, деформация керамических агломератов* также зависит от *наличия связующего материала и температуры*. При температурах ниже T_g связующего материала разрушение агломератов отражает комбинацию упругих и пластических свойств частиц порошка (рис. 11*b*). Пластическая деформация агломератов будет преобладать при температурах выше температуры T_g связующего (рис. 11 *c*). Очевидно, различия в поведении деформации частиц (на микроскопическом уровне) для этих трех различных случаев будут приводить к различиям макроскопических свойств соответствующих компактов.

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

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

Изменяющаяся внутренняя структура керамических агломератов, распределение примесей и пластификатора в них (например, сегрегированного на шейке частицы в сравнении с однородно распределенным в виде пленки вокруг отдельных частиц) являются усложняющими факторами, которые делают предсказания поведения и влияния пластификаторов при прессовании и спекании затруднительными.

В этой связи актуальным является процесс компактирования нанопорошков без применения пластификаторов. Одним из таких методов является метод ультразвукового компактирования, рассматриваемый далее.

ЛЕКЦИЯ 3

ПОРОШКОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ КОМПАКТИРОВАНИЯ МАТЕРИАЛОВ.

Порошковые технологии компактирования материалов. Холодное статическое прессование в закрытых пресс-формах. Горячее прессование. Изостатическое и квазиизостатическое прессование. Динамические, высокоэнергетические и импульсные методы прессования

Порошковые технологии компактирования материалов.

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

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

- 1) Возможность новых или различных механизмов уплотнения. Предполагается, что выраженная поверхностная диффузия в наноразмерных компактах будет увеличивать зерно/межчастичное скольжение и диффузию вакансий.
- 2) Агломерация нанопорошков в кластеры. Высокая межчастичная адгезионная способность (по сравнению с обычным порошком) ведет к различным уровням агломерации. Эта тенденция к агломерации может сильно влиять на кинетику уплотнения. Адгезионная способность ведет к различным уровням межчастичного и межагломератного трения.
- 3) Ансамбли наночастиц имеют большие площади поверхности, делающие их очень восприимчивыми к примесям по сравнению с крупноразмерным порошком. И поверхностные и объемные примеси играют важную роль в уплотнении. Атомы примеси увеличивают межчастичное трение, примеси стабилизируют нанопоры и предотвращают их схлопывание, примеси сегрегируют предпочтительно к границам и препятствуют массопереносу. Влияние внутреннего давления, вызванного адсорбированными газами, могут быть еще больше выражены в системах наночастиц из-за резкого увеличения площади поверхности.
- 4) Низкая плотность дислокаций, и низкая стабильность дислокаций из-за малого размера наночастиц. Так как наночастицы могут быть свободны от дислокаций и источников дислокаций, их пластическая деформация может быть низкой и для не спеченных компактов могут требоваться более высокие давления. Различная структура дислокаций и их поведение могут также проявляться в изменении механизма ползучести. Ползучесть – это доминирующий механизм уплотнения во многих материальных системах.
- 5) Другие факторы, такие как диффузионно-стимулированная зернограницная миграция, и вращение, стимулированное энергией границ, могут изменять механизмы уплотнения.

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

В лекции приведены некоторые из них, чаще всего используемые для компактирования наноструктурных керамических составов.

Холодное статическое прессование в закрытых пресс-формах

Холодное статическое прессование в закрытых пресс-формах является относительно простым по технологической реализации и универсальным для прессования изделий различной формы из порошков любых составов, позволяющим реализовать многоместную схему прессования в условиях массового производства. Поэтому метод достаточно широко распространен. На рисунке 1 представлена типичная схема холодного прессования.

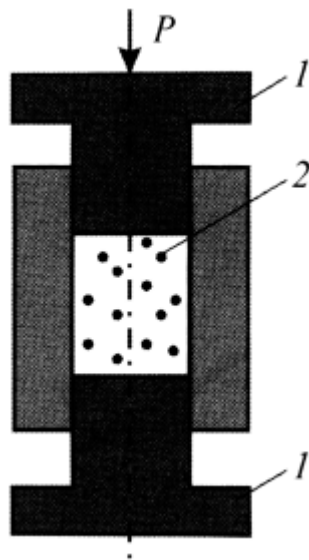


Рис.1 Холодное прессование: 1 – пуансон, 2 – порошок

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

Теоретическому описанию методов холодного статического прессования порошков посвящено большое число работ.

Уплотнение порошкового тела в процессе такого прессования может описываться уравнениями логарифмического, степенного или экспоненциального вида, в зависимости от используемых моделей уплотнения – континуальных, дискретных, моделей конечных или граничных элементов.

Уменьшить влияние сил трения в порошке можно применением смазок и пластификаторов. Применение пластификаторов значительно улучшает равноплотность изделия и увеличивает срок службы пресс-форм, однако является источником загрязнения материала или остаточной пористости при спекании, усложняет технологию производства.

Причиной возникновения перепада плотности прессовок по высоте являются потери усилия прессования на преодоление сил пристенного трения, которые весьма существенны для нанопорошков с развитой удельной поверхностью (порядка $10\text{--}100\text{ м}^2/\text{г}$)

Эффективным способом, позволяющим снизить силы трения без внесения посторонних веществ в прессуемый материал, является применение колебаний.

Кроме повышения равномерности распределения плотности по объёму прессовки и, соответственно, уменьшения внутренних перенапряжений микроструктуры, приложение колебаний позволяет механоактивировать частицы прессуемого НП по механизму акустопластического эффекта и дезагрегировать агломераты, подобно интенсивному

измельчению в высокоэнергетических активаторах. Однако, вследствие интенсивного затухания колебаний (особенно ультразвукового диапазона) в порошковом теле, существенной нелинейности эффектов распространения ультразвука различной мощности в порошковой среде переменной плотности, теория и практика сухого прессования порошков под ультразвуковым (УЗ) воздействием была развита недостаточно.

Горячее прессование

Один из перспективных методов формования порошковых материалов – метод горячего прессования обеспечивает получение керамических изделий с малым перепадом плотности по объёму. На рисунке 2 представлены основные схемы горячего прессования.

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

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

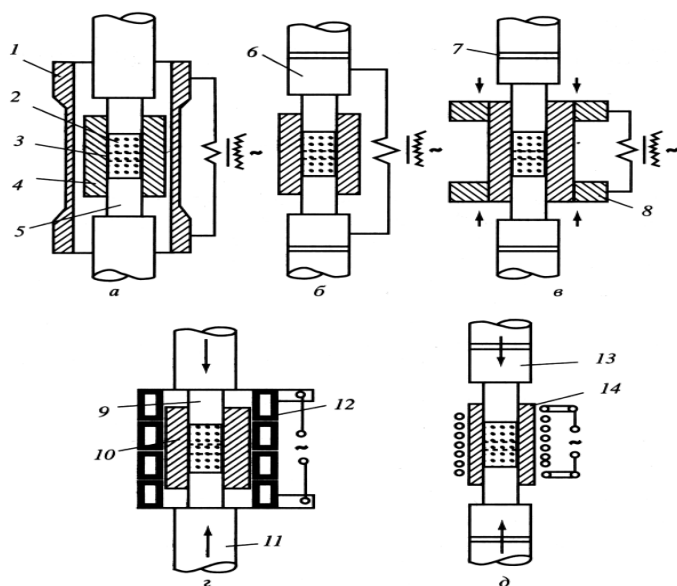


Рис. 2. Схема двустороннего горячего прессования в пресс-формах в сочетании со способами нагрева: а – косвенный нагрев сопротивлением; б – прямой нагрев сопротивлением при подводе тока к пуансонам; в – прямой нагрев сопротивлением при подводе тока к матрице; г – индукционный нагрев токопроводящей (графитовой)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

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

Недостатком метода является быстрый износ пресс-форм, невысокая производительность процесса. Кроме того, у керамических сегнетоэлектриков, полученных горячим прессованием, по сравнению с обычным обжигом ухудшаются эксплуатационные свойства из-за наличия остаточных напряжений и нарушения стехиометрии. После горячего прессования некоторых типов электрокерамики её прочностные и макроструктурные характеристики улучшаются, однако сегнетоэлектрические и ферромагнитные свойства ухудшаются и отмечается значительный рост зёрен в циркониевой керамике, изготовленной методом горячего прессования.

Изостатическое и квазиизостатическое прессование

Широкое распространение в порошковой технологии получили методы изостатического прессования в гидро/газостатах - холодное (ХИП) и горячее (ГИП) квазиизостатическое.

Изостатическое прессование заключается в уплотнении порошка в условиях всестороннего сжатия. Разработано несколько видов такого формования. Одним из них является гидростатическое прессование, принципиальная схема которого приведена на рисунке 3.

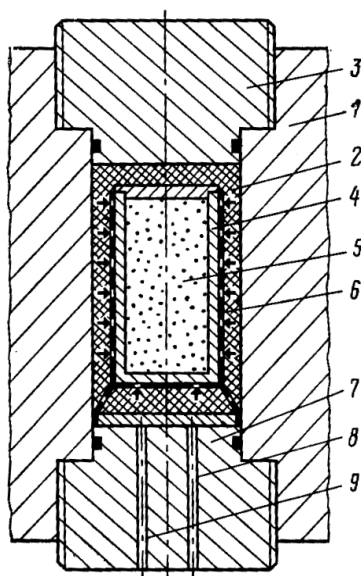


Рис. 3. Принципиальная схема изостатического прессования: 1 – сосуд высокого давления; 2 – жидкость высокого давления; 3 – верхний затвор; 4 – упругая форма; 5 – прессуемый порошок; 6 – перфорированная корзина; 7 – нижний затвор; 8 – подвод высокого давления; 9 – отвод жидкости

Этот метод даёт возможность изготавливать из пластичных, малопластичных и непластичных порошкообразных материалов высокопрочные изделия, форма и размер которых не позволяют применить другие способы изготовления изделий.

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

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

Квазиизостатическое прессование отличается от изостатического прессования тем, что в нём не используется жидкость (или газ) при прессовании, вместо них используется эластичная оболочка, сжимающаяся при приложении высокого давления. Принцип квазиизостатического прессования заключается в том, что средой, передающей равномерное давление, служит эластичный элемент (из резины, синтетического каучука и т. п.), который одновременно является деталью пресс-формы, оформляющей наружную или внутреннюю поверхность изделия. Уплотнение порошка происходит за счёт сжатия эластичной оболочки, помещённой в закрытую жёсткую пресс-форму. Эластичный элемент при объёмной деформации передаёт приложенное давление на пресс-порошок подобно жидкости высокой вязкости (квазижидкости), давление пресса таким образом передаётся на весь объём прессуемого изделия изостатически, обеспечивая его объёмное обжатие. Благодаря этому полученные изделия имеют одинаковую плотность в любом сечении.

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

Динамические, высокоэнергетические и импульсные методы прессования

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

К этим методам относятся изотермическая штамповка, магнитно-импульсное, взрывное, гидродинамическое, ударное прессование, электроконсолидация вибрационное формование (в т.ч. с органическими связками без приложения давления – Pressureless Powder Packing – PLPP).

Разработка этих методов потребовалась для решения проблем прессования трудноформуемых порошков, в частности, высокодисперсных керамических. Использование тех или иных физических процессов при высоких энергиях их протекания позволяет достигать лучших результатов, чем в случаях компактирования традиционными методами.

Указанные динамические методы компактирования порошков протекают при высоких динамических (импульсных) давлениях (более 1 ГПа), что определяет высокие требования к прочности матриц пресс-форм, ограничивает возможности изготовления крупногабаритных керамических изделий (размерами выше 100 мм). Как правило, требуются специальные операции предварительной подготовки порошков для разрушения агломератов, удаления сорбированных газов (что актуально для НП): вакуумирование и отжиг при повышенных температурах. В силу импульсного характера воздействия, в компактах создаются нерелаксированные напряжения, которые требуется отжигать перед извлечением компактов из пресс-форм.

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

Магнитно-импульсное прессование

Для компактирования нанопорошков достаточно эффективным оказался магнитно-импульсный метод прессования, эффективно разрабатываемый в частности в Екатеринбургском институте электрофизики УО РАН. Магнитно-импульсный метод – это одна из разновидностей динамических методов компактирования. Этот метод представляет собой сухое интенсивное прессование порошков, метод позволяет генерировать импульсные волны сжатия с амплитудой до 5 ГПа и длительностью в несколько микросекунд. Метод основан на концентрации силового действия магнитного поля мощных импульсных токов, позволяет относительно просто управлять параметрами волны сжатия, экологически чист и значительно безопаснее динамических методов, использующих взрывчатые вещества. Применение импульсных давлений приводит к более высокой плотности прессовок по сравнению с известными данными по статическому прессованию. Это указывает на эффективное преодоление межчастичных сил при быстром движении порошковой среды. Магнитно-импульсный метод прессования позволяет частично уменьшить рост зерна в процессе компактирования за счёт резкого сокращения времени процесса и выделения дополнительной теплоты в местах контакта наночастиц вследствие быстрого проскальзывания их друг относительно друга.

Принципиальная схема одноосного магнитно-импульсного прессования показана на рисунке 4.

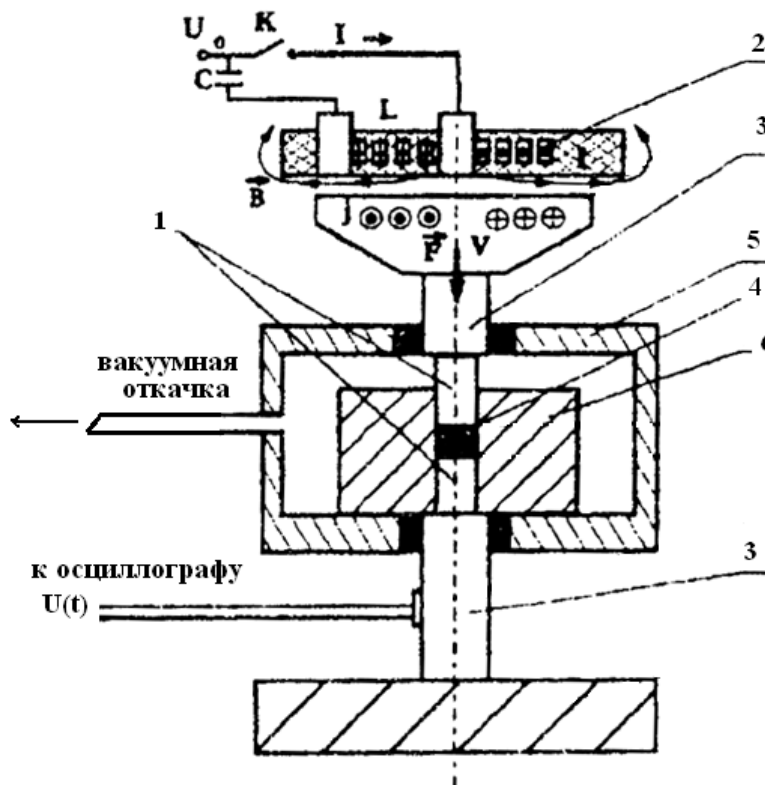


Рис. 4. Схема одноосного магнитно-импульсного прессования: *a* – волны сжатия, *б* – стадия выемки готового образца, *1* – индуктор, *2* – концентратор, *3* – верхний и нижний пуансоны, *4* – порошок, *5* – матрица, *6* – устройство выемки образца

Индуктор *I* создаёт импульсное магнитное поле *B*. Механический импульс силы *F*, сжимающий порошок, генерируется в результате взаимодействия импульсного

магнитного поля с проводящей поверхностью концентратора 2. Концентратор приводит в действие верхний пуансон 3, которым сжимается порошок. Перемещение концентратора основано на использовании диамагнитного эффекта выталкивания проводника из области импульсного поля. Матрица с образцом помещается в вакуумную камеру, и все операции с порошком осуществляются в вакууме.

В отличие от стационарных методов прессования, импульсные волны сжатия сопровождаются интенсивным разогревом порошка за счёт быстрого выделения энергии при трении частиц в процессе упаковки. Если размер частиц мал ($D \leq 0.3$ мкм), то время их прогрева диффузией тепла с поверхности оказывается заметно меньше характерной длительности импульсных волн сжатия (1–10 мкс). При определённых условиях, подбором параметров волны сжатия, можно реализовать динамическое горячее прессование ультрадисперсного порошка за счёт высокой поверхностной энергии последнего. Полученные прессовки вместе с матрицей подвергаются термообработке ($T=300-450$ °С) с целью снятия внутренних механических напряжений, после чего производится их выпрессовка.

Магнитно-импульсный метод прессования используется для получения изделий различной формы, причём в большинстве случаев эти изделия не требуют какой-либо механической обработки. Плотность изделий, получаемых этим методом достигает 95% от теоретической.

ЛЕКЦИЯ 4 УЛЬТРАЗВУКОВОЕ КВАЗИРЕЗОНАНСНОЕ ПРЕССОВАНИЕ.

Устройство пресс-форм с радиальным подведением ультразвуковых колебаний и колебаний, направленных параллельно оси прессования. Распределение давления прессования вдоль оси прессования. Оптимизация уравнения прессования.

Сухое ультразвуковое квазирезонансное прессование

Для компактирования нанопорошков (НП) в модельные образцы и в прессовки используются разработанные сотрудниками Нано- Центра Томского политехнического университета ультразвуковой способ прессования. Способ позволяет без применения пластификаторов провести уплотнение трудноформуемых нанопорошков с минимальными перепадами плотности по объёму изделий.

Из литературы было известно, что ранее исследовалось вибрационное компактирование традиционных порошков микронных размеров, но ультразвуковые способы прессования ультразвуковых порошков применялись редко.

В порошковой технологии ультразвук применяется достаточно широко для контроля состояния порошков, прессовок и изделий; получения порошков УЗ-распылением расплавов, для изготовления шликерных масс; диспергирования порошков в жидких суспензиях; очистки порошков и финишной обработки изделий. Указанные процессы реализуются с применением промышленно выпускаемого ультразвукового оборудования.

Менее распространена технология УЗ-прессования порошков из- за технической сложности подведения ультразвука заданной мощности и частоты к прессуемому порошку через пресс-форму.

Метод сухого прессования керамических НП под ультразвуковым (УЗ) воздействием в квазирезонансных условиях заключается в том, что *под действием ультразвука происходит колебательное смещение частиц* или агломератов нанопорошка. Амплитуда звуковых колебаний, подводимых к пресс-форме, близко к средним размерам частиц (агломератов). Для этой цели подбирают соответствующую амплитуду УЗ-колебаний. Тем самым используется размерный фактор нанопорошков, когда даже на достаточно большой глубине прессовки колебательные смещения наночастиц порошка от действия затухающего ультразвука будут соизмеримы с их малым размером.

Оптимальное УЗ-компактирование в идеальном случае предполагает монодисперсность порошка. Реально же порошок всегда полидисперсный, поэтому практически при любой амплитуде УЗ-колебаний найдётся такой диапазон размеров частиц, который будет соответствовать их колебательному смещению на некоторой глубине прессовки от вибрирующей поверхности пресс-формы.

В наших установках для возбуждения ультразвуковых колебаний используется мощный УЗ- генератор с системой фазовой автоматической подстройки частоты. Мощность генератора составляет **4 кВт, диапазон частот от 16 кГц до 22 кГц.**

Одним из положительных моментов применения УЗ для компактирования порошков является снижение величины статического давления, необходимого для компактирования изделия. с увеличением амплитуды колебаний технологической оснастки.

. Также эмпирически определено, что имеется *резонансная частота* вибрирования по отношению к компактируемой массе порошка и вибрирующей системе в целом. С уменьшением размера частиц необходимо повышать частоту вибрирования, а для порошков с непластичными частицами следует также применять бóльшие частоты, но с меньшими амплитудами вибрирования.

Известны несколько способов подведения УЗ-колебаний по отношению к направлению усилия статического прессования порошков: радиальный, продольный. Были сконструированы пресс-формы для реализации этих способов.

Конструкции ультразвуковых пресс-форм с радиально-подведёнными колебаниями

Для конструирования пресс-форм с радиальным подведением УЗ-колебаний (УЗК) вибрирующая акустическая система рассчитывалась с учетом геометрии изделия и акустических свойств материалов пресс-формы.

В результате разработана пресс-форма и технологическая оснастка для формования образцов из оксидных нанопорошков в акустическом поле, представляющая собой стальную цилиндрическую пресс-форму, к матрице которой через экспоненциальный трансформатор скорости звука в радиальном направлении подводили УЗ-колебания от магнитострикционного преобразователя, а вдоль вертикальной оси прикладывалось статическое давление прессования P (рис. 1).

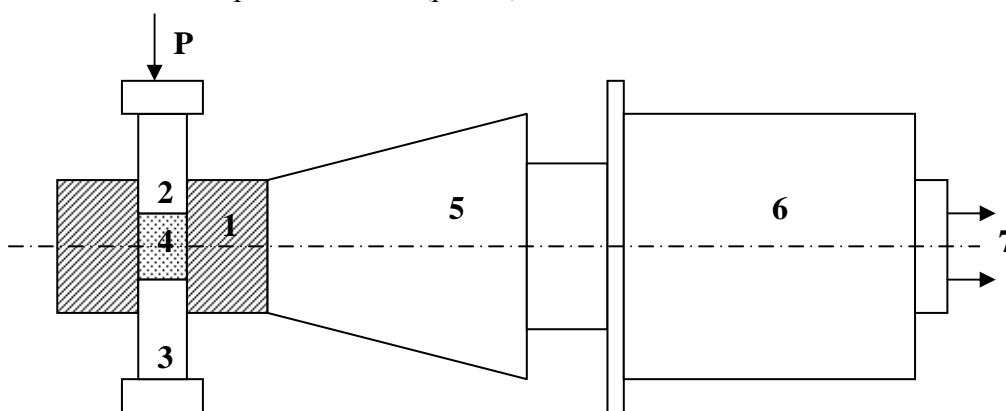


Рис. 1. Ультразвуковая пресс-форма с радиальным подведением колебаний: 1-матрица, 2- пуансон, 3-плита, 4-прессуемый порошок, 5-экспоненциальный УЗ-концентратор; 6-магнитострикционный преобразователь, 7-подсоединение УЗ-генератора.

Одновременно с УЗ-воздействием пуансонами (2) проводилось прессование давлением P от гидравлического пресса WK-18, имеющего максимальное усилие 1000 кН. Мощность и амплитуда УЗ-колебаний, воздействующих на порошок, задавалась электрической мощностью W УЗ-генератора.

Конструкции ультразвуковых пресс-форм с продольно-подведёнными колебаниями

Актуально было разработать эффективные конструкции пресс-форм, в которых может осуществляться статическая подпрессовка порошков совместно с УЗ-колебаниями, подводимыми параллельно оси прессования для снижения межчастичного и пристенного трения и формования равномерноплотной и высокоплотной прессовки.

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.

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

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

$$L = n l / 2 \quad (1)$$

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:

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

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

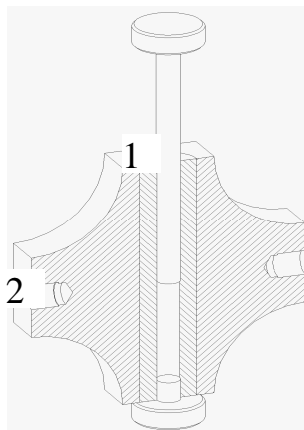


Рис.2 . УЗ-прессформа с преобразованием УЗ-колебаний, подведённых радиально относительно оси прессования в продольные УЗ-колебания.

- 1 – первый акустический стержень-волновод;
- 2 – второй акустический стержень-волновод

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

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

Уравнения прессования

Общее число уравнений прессования, предложенных различными авторами для разных типов порошков, исчисляется многими десятками. Попытки классификации уравнений, предложенных в этой области, привели к выводу, что уравнения могут быть сведены к одной и той же форме выражения. При проведении анализа процессов прессования удобно располагать математическими выражениями, раскрывающими функциональные зависимости между давлением и плотностью прессовок. Эта зависимость может быть выражена в явном и неявном виде. Процесс прессования можно характеризовать зависимостью между давлением прессования и такими параметрами как относительная плотность, коэффициент пористости, относительный объём, плотность и весовой объём. Некоторые авторы используют не показатель плотности, а величину коэффициента сжатия.

Объёмное напряжённое состояние компактируемого материала на произвольной площадке можно оценивать с помощью круга напряжений (круга Мора). В общем случае напряжённого состояния при произвольной ориентации элементарного параллелепипеда, выделенного в окрестности нагружённого тела, на его гранях действуют шесть независимых компонентов тензора напряжений (σ, τ), нормальных и касательных. Построение круга Мора по известным и рассчитанным значениям нормальных и касательных напряжений даёт возможность определять все изменения этих величин и главные напряжения. По кругу Мора определяют сочетания нормальных и касательных

напряжений на площадках тела, которые вызывают в компактируемом теле предельное напряжённое состояние. Например, для трёхосного напряжённого состояния по диаграмме (кругу) Мора определяют среднее напряжение. Диаграмма Мора даёт наглядное представление об изменении напряжений в сечениях, проходящих через одну и ту же точку.

Некоторые уравнения, связывающие давление прессования с плотностью прессовок приведены в таблице 1.

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

Уравнения прессования .

Таблица 1.

Уравнения	Обозначение	Автор
$P = a - b \lg P$ $b = (P_1 - P_2) / \lg(P_1 / P_2),$ $a = P_1 + \lg P_1 / \lg(P_2 / P_1) \cdot (P_1 - P_2)$	P – истинная пористость прессовки %; a и b постоянные, определяющиеся из двух экспериментов, проводимых при разных давлениях P_1, P_2 P_1 и P_2 значения Контактной площади, соответствующие давлениям P_1, P_2 .	А.С. Бережной
$\lg P = -L(\beta - 1) + \lg P_{\max};$ $\lg P = -m \lg \beta + \lg P_{\max};$ $\lg P = m \lg \vartheta + \lg P_{\max}$	P – приложенное давление; P_{\max} – давление, обеспечивающее получение беспористой прессовки, L и m – постоянные, учитывающие природу прессуемого материала; β и ϑ соответственно относительный объём и относительная плотность прессовки	М.Ю. Бальшин
$P = A \lg(P_0 + P_p)$	P – давление прессования; A – площадь контакта; P_0 – экстраполированное значение для объёма пор при $P=0$; P_p – объём пор при давлении прессования, равном P	К. Конопицкий
$K = d \vartheta / dP = K_0 c^{-\alpha P}$	K_0 – начальный коэффициент прессования (при $P=0$); α – коэффициент потери сжимаемости, характеризующий уменьшение K при возрастании P на единицу	Н.Ф. Кунин, Б.Д. Юрченко
$P = P_k (\vartheta^n - \vartheta_0^n) / (1 - \vartheta_0^n) =$ $P_k (\beta^n - \beta_0^n) / (\beta^n (\beta_0^n - 1))$	n – показатель, зависящий от всех факторов прессования, ϑ_0 –	Г.М. Жданович

Уравнения	Обозначение	Автор
	относительная плотность засыпки порошка	

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

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

Далее анализируются указанные недостатки и возможные пути их устранения применительно к уравнению Бережного в его изначальном виде:

$$P = a - b \cdot \lg P \quad (3)$$

P – пористость в процентах; P – давление прессования в кгс/см²; a , b – константы, определяемые свойствами данного порошка.

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

Постоянные коэффициенты в уравнении (3) должны нести определённый физический смысл, используя который можно было бы применить к уравнению какое-либо граничное условие. Константа a определяется, как пористость прессовки при давлении прессования равном единице. Поэтому величина константы зависит от единиц измерения давления прессования. Поскольку обычно в качестве единиц измерения давления применяются МПа и кгс/см², то приходится интерпретировать физический смысл константы a , как пористость порошкового тела, полученного при низких значениях давления прессования ($a = P(P=1 \text{ МПа})$ или $a = P(P=1 \text{ кгс/см}^2)$). Сам А.С.Бережной считал, что значение константы близко к пористости исходного порошка, когда порошковое тело находится под действием только капиллярных сил и давления выше лежащего слоя, то есть сил, несравнимых с силами, которые испытывает прессовка при формовании реальных изделий. Таким образом, физический смысл константы a остаётся формальным, объективно не связанным ни с каким-либо свойством прессовки, ни с рассматриваемым процессом.

Величина константы b не зависит от размерности давления, отражает меру уплотняемости порошкового тела и, таким образом, может служить показателем влияния

того или иного технологического фактора на процесс прессования. Замечена определённая связь между константами a и b . При изменении какого-либо технологического фактора или при переходе от одного материала порошкового тела к другому наблюдается их параллельное увеличение или уменьшение. Величина отношения a/b характеризует совокупность факторов, затрудняющих уплотнение.

Невозможность соблюдения граничных условий в уравнении прессования Бережного при низких давлениях определяется тем, что любое порошковое тело на любой стадии уплотнения характеризуется равновесным, в той или иной степени связанным состоянием. В этом состоянии в малом диапазоне изменения величин внешнего механического воздействия порошковое тело ведёт себя в большей мере, как абсолютно связанное (цельное), то есть обладает постоянными упругими свойствами. На начальной стадии прессования под действием небольшой внешней нагрузки, величина которой меньше некоторого уровня, порошковое тело изменяет свои размеры пропорционально возрастающему напряжению с постоянным коэффициентом пропорциональности. Наличие почти горизонтального линейного участка кривой уплотнения при малых давлениях прессования неоднократно описывалось различными авторами [36]. Особенно заметен этот участок на кривых уплотнения трудноуплотняемых, жёстких порошков. Таким образом, уравнение вида (1) не может описать процесс уплотнения при усилиях прессования, предшествующих величине усилия, необходимого для преодоления описанного состояния. Кроме того, близость величины этого усилия к усилию, при котором давление прессования равно единице, также не позволяет однозначно трактовать физический смысл константы a .

Невозможность соблюдения граничных условий в области высоких давлений прессования объясняется тем, что эти условия просто не определены ни одним из параметров уравнения Бережного. Поведение его функциональной зависимости в области критических давлений (давление, необходимое для достижения критической плотности определяется только константой b (то есть экспериментальными данными, полученными в областях далёких от критических)). В практике прессования при производстве спекаемых в дальнейшем изделий, в большинстве случаев достижение критического давления и критической плотности не требуется, так как параметры качества конечных изделий (особенно из сильно агломерированных нанопорошков) не всегда коррелируют с величиной плотности прессовок. Более того, для сильно агломерированных или тонкодисперсных порошков часто наблюдается обратная закономерность.

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

Оптимизация уравнения прессования

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

$$\rho = b \cdot \ln P + a \quad (4)$$

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

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

В данном случае величина критического давления, при котором достигается теоретическая плотность прессовки, в какой-то мере условна, поскольку является практически недостижимой в традиционной схеме холодного статического прессования большинства порошков керамического состава. Тем не менее, эта величина определяется конкретным набором экспериментальных данных при их экстраполяции, а понятие «критическое давление» уже давно закрепилось в соответствующих исследованиях и литературе по компактированию порошковых материалов [63]. Величина критического давления, кроме определения одного из граничных условий, может служить и показателем эффективности дополнительных воздействий на условия прессования порошков одинакового состава по сравнению с обычными условиями.

Таким образом, уравнение (4) можно записать в упрощённом виде:

$$\rho = b \cdot \ln P + 1 \quad (5)$$

или при переходе к пористости

$$\theta = -b \cdot \ln P \quad (6)$$

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

Как видно, форма последнего уравнения выгодно отличается от формы уравнения вида (3) наличием одного, зависящего только от условий компактирования коэффициента, и безразмерной величиной под знаком натурального логарифма.

Физический смысл константы b остаётся прежним (характеризует меру уплотняемости порошкового тела под воздействием давления прессования). Действительно, после дифференцирования уравнения (5) получим:

$$d\rho/dP = b/P \text{ или } b = (\rho - 1)/\ln P = -\theta/\ln P \quad (7)$$

Однако в отличие от уравнения (3) в полученном уравнении (7) из-за того, что под знаком логарифма присутствует величина меньше единицы, влияние коэффициента b меняется на обратное. Чем величина коэффициента b меньше, тем интенсивнее уплотняется прессовка при одном и том же уровне давления и соотношения геометрических размеров. Соответственно, с повышением величины отношения a/b относительное уплотнение прессовок в данном интервале давлений прессования увеличивается. Попытаемся раскрыть механизм влияния коэффициентов модифицированного уравнения на основе анализа перепада плотности прессовки по её высоте.

Для оценки перепада относительной плотности по высоте прессовки воспользуемся выражением (5) и формулой Г. И. Покровского, выражающей потери давления прессования на некотором расстоянии от прессующего пуансона.

$$P_h = P_0 \cdot \exp\left(-2 \cdot \xi \cdot f \cdot \frac{h}{R}\right) \quad (8)$$

или

$$\ln\left(\frac{P_0}{P_h}\right) = -2 \cdot \xi \cdot f \cdot \frac{h}{R} \quad (9)$$

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

Для перепада плотности по высоте прессовки h из (5) получим:

$$\Delta\rho = \rho_0 - \rho_h = b \cdot (\ln P_0 - \ln P_h) = b \cdot \ln \frac{P_0}{P_h} \quad (10)$$

где ρ_0 – относительная плотность прессовки у прессующего пуансона; ρ_h – относительная плотность прессовки на расстоянии h от прессующего пуансона.

Тогда с учётом выражения (9):

$$\Delta\rho = 2 \cdot b \cdot \xi \cdot f \cdot \frac{h}{R} \quad (11)$$

Для прессовок любой формы без переходов по высоте:

$$\Delta\rho = b \cdot \xi \cdot f \cdot \frac{S_6}{S_0} \quad (12)$$

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

$$\xi \cdot f \cdot \frac{S_6}{S_0} = \frac{F_{\text{тр}}}{F_0} \quad (13)$$

то выражение (12) можно записать в общем виде:

$$\Delta\rho = b \cdot \frac{F_{\text{тр}}}{F_0} \quad (14)$$

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

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

Выражение (14) раскрывает конкретный физический смысл константы b предложенной формы уравнения прессования (5). Эта величина показывает какой перепад относительной плотности возникнет в прессовке по её высоте если усилие прессования полностью расходуется на преодоление силы пристенного трения. Таким образом, коэффициент b – это максимально возможный для данного порошкового тела при данных условиях компактирования перепад относительной плотности в долях единицы, возникающий на расстоянии действия усилия прессования. Этот коэффициент отражает способность порошкового материала передавать усилие прессования удалённым от прессующего пуансона слоям порошкового тела.

$$b = \Delta\rho \cdot \frac{F_0}{F_{\text{тр}}} \quad (15)$$

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

$$\frac{a}{b} = \frac{F_{\text{тр}}}{F_0} \cdot \frac{\rho_{\text{теор}}}{\Delta\rho} \quad (16)$$

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

Как указывалось ранее, в начальный период уплотнения при малых нагрузках прессовка ведёт себя как сплошное тело, обладающее постоянными упругими свойствами, что определяется процессами межчастичных взаимодействий. Поэтому до приложения некоторого уровня давления прессования, превышающего уровень напряжений, необходимый для разрушения преобладающего числа межчастичных связей, уравнение (3) не будет адекватно описывать поведение порошкового тела при его уплотнении. В этом диапазоне давлений коэффициент b зависит от множества структурных параметров конкретного порошка и не является постоянным. Но поскольку уровень указанного диапазона давлений слишком низок для производства порошковых изделий, пригодных для дальнейшего использования, то применение полученного уравнения в остальном диапазоне давлений прессования вполне оправдано.

Для нахождения коэффициентов уравнения (5) не обязательна процедура аппроксимации большого набора числовых данных экспериментально полученной кривой уплотнения. Поскольку перепад плотности по высоте прессовки правильной геометрической формы носит линейный характер, то напрямую измеренная (геометрически или гидростатическим взвешиванием) величина её объёмной плотности равна фактической величине плотности на половине её высоты. Следовательно, величину перепада плотности прессовки конкретного порошкового материала на некотором расстоянии h вдоль оси прессования можно найти путём прямого измерения плотности прессовок ρ_1 и ρ_2 двух существенно отличающихся высот h_1 и h_2 , полученных в одинаковых условиях в одной и той же пресс-форме при одинаковых значениях давления прессования P_0 .

$$\Delta\rho = 2 \cdot \frac{\rho_2 - \rho_1}{h_1 - h_2} \cdot h \quad (17)$$

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

Потери усилия прессования можно определить по усилию смещения матрицы пресс-формы вдоль оси прессования относительно порошкового тела, находящегося под действием усилия пресса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Наноструктурная керамика.

Порошковые технологии компактирования конструкционных материалов

1. Третьяков Ю.Д. Проблемы развития нанотехнологий в России и за рубежом // Вестник Российской академии наук.– 2007.– Т.77.– №1.–С.3-10.
2. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии.– М.: Физматлит, 2005.– 416 с.
3. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы.– М.: Изд. Центр «Академия», 2005.– 192 с.
4. Иванов В.В. Нанопорошки нужны и востребованы современным рынком // Российские нанотехнологии.– 2009.– Т.4.– № 1-2.– С.22-26).
5. Белая книга по нанотехнологиям: Исследования в области наночастиц, наноструктур и нанокомпозитов в Российской Федерации.– М.: Издательство ЛКИ, 2008.– 344с
6. Шевченко В.Я., Баринов С.М. Техническая керамика.– М.: Наука.– 1993.–187 с.
7. Прозрачная керамика/ Г.А. Выдрик, Т.В. Соловьева, Ф.Я. Харитонов – М.: Энергия, 1980. – 96 с.
8. Алымов М.И. Порошковая металлургия нанокристаллических материалов.–М.: Наука, 2007.–169с.
9. Новые материалы / Под ред. Ю.С. Карабасова. – М.: МИСИС, 2002. – 736с.
10. Каур И., Густ В. Диффузия по границам зёрен и фаз.– М.: Машиностроение, 1991.– 448с.
11. Андриевский Р.А. Порошковое материаловедение.– М.: Металлургия, 1991.– 205с.
12. Хасанов О.Л., Двилис Э.С., Похолков Ю.П., Соколов В.М. Механизмы ультразвукового прессования керамических нанопорошков // Перспективные материалы.– 1999.– №3.– С.88-93
13. Хасанов О.Л., Двилис Э.С., Бикбаева З.Г. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий.– Томск: Изд. Томского политехнического университета.– 2008.– 196 с.
14. Ультразвуковая технология изготовления конструкционной и функциональной нанокерамики /О.Л. Хасанов, В.М. Соколов, Э.С. Двилис, Ю.П. Похолков // Перспективные материалы. – 2002. – №1. – С. 76 – 83.
15. Нанотехнологии. Азбука для всех / Под ред. Ю.Д. Третьякова. – М.: Физматлит, 2009. – 2-е изд., испр. и доп. – 368 с.