

## АННОТАЦИЯ

Курс: «*Ультразвуковое компактирование нано и полидисперсных материалов*».

В *предлагаемом курсе* излагаются результаты исследования физико-механических и структурных особенностей керамик, изготовленных из нанопорошков соответствующих составов методом сухого одноосного прессования при одновременном воздействии ультразвука.

Представлены оригинальные *конструкции специально разработанной пресс-формы и технологической оснастки для сухого прессования керамических нанопорошков под ультразвуковым воздействием, а также приведены современные методы и методики для исследования микроструктуры и механических характеристик спеченных керамик.*

С помощью HRTEM изображения приведены экспериментальные результаты, подтверждающие существование *t* и *m* фаз в одной наночастице, так называемых «*наночастиц-кентавров*».

Показано, что сухое прессование нанопорошков под действием мощного ультразвука способствует формированию наноструктуры при спекании керамики и существенно влияет на свойства спекаемой керамики.

Установлена перспективность применения ультразвукового воздействия в процессе прессования нанопорошков для изготовления оптически прозрачных керамик.

*Цель предлагаемого курса* – ознакомить студентов, аспирантов, инженеров различных специальностей, которые в ближайшем будущем должны будут заниматься вопросами освоения нанотехнологий и нанотехники в своих предметных областях, с основными идеями и подходами, а также существующими и перспективными разработками в максимально концентрированном виде.

Поставив такую задачу, было стремление в первую очередь, систематизировать и структурировать громадный имеющийся материал, с тем, чтобы в небольшом объеме показать наиболее важные и перспективные направления развития нанотехнологий в обобщенной и общедоступной форме.

## ВЕДЕНИЕ

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

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

Развитию работ по наноматериалам способствовала концепция, разработанная Глейтером. Нанодисперсные керамические композиции обладают уникальными физическими, механическими и термодинамическими характеристиками, реализация которых позволяет создать новое поколение современных материалов.

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

С уменьшением размера частиц от 30 нм до 10 нм наблюдаются особенно резкие *изменения физических свойств*: снижение температуры плавления, скорости звука, равновесной концентрации вакансий, увеличение теплоемкости, коэффициента термического расширения и диффузии.

Такие частицы могут находиться в кристаллическом, *квазикристаллическом* или *аморфном* состоянии. По сути, они занимают промежуточное положение между кластерами и однородным материалом, обладают настолько большой величиной свободной энергии поверхности, что могут спекаться и возгораться при комнатной температуре. Именно этим обуславливаются особенности их свойств. И, фактически, все свойства – *механические, электрические, магнитные, термические оптические и химические* – *наноматериалов своеобразны*, а иногда уникальны, что можно широко использовать *для практического применения*.

Интенсивное развитие исследований наноматериалов обусловлено потребностями всех современных отраслей в качественно новых материалах и веществах.

Среди них большое значение имеют изделия из конструкционной и функциональной нанокерамики для машиностроения, электроники, средств связи, атомной, авиакосмической техники и т.п.

В этой связи весьма актуальной является проблема разработки *конкурентноспособных технологий изготовления* изделий различного назначения из наноструктурной керамики.

Для производства нанокерамики применяют нанопорошки соответствующих составов. Для получения изделий из нанопорошков требуется провести их *компактирование*. Наночастицы *компактируют*, чтобы получить *объёмный наноструктурный материал*. Основная цель этого этапа состоит в том, чтобы *сохранить размер зерна в нано – диапазоне и получить качественное изделие с минимальными дефектами*. При уплотнении наночастиц используются разнообразные методы и условия обработки.

Наиболее освоены для этого технологии прессования в высоком вакууме, спекания под давлением, горячее изостатическое прессование и т.д.

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

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

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

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

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

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

Суть ультразвукового воздействия (УЗВ) заключается в том, что из-за *периодического действия УЗ-колебаний с амплитудой, сопоставимой с размерами частиц или агломератов, в процессе прессования общее напряжение деформируемого порошкового материала равномерно перераспределяется и релаксирует в прессовке вследствие равномерного распределения частиц порошка.*

При прессовании под УЗ-воздействием распределение давления и плотности по объему прессовки становится *более равномерным из-за снижения пристенного трения*, а за счет *снижения межчастичного трения* достигается более *плотная упаковка частиц* порошка и, соответственно, более высокая плотность прессовки даже сложной геометрии.

Фазовый состав и структура скомпактированных таким способом изделий зависят от условий УЗ-прессования (давления –  $P$ , мощности –  $W$ , и длительности –  $\tau$ ).

*Установлено, что применение ультразвука при прессовании влияет на зернистость, фазовый состав спеченной керамики, в которой формируется более*

*однородная структура с сохранением наноразмерных зерен и субзерен, и стабилизацию высокотемпературной фазы.*

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

*Целью данного курса является ознакомление с разработанным перспективным методом для производства конструкционной керамики – методом сухого (без применения загрязняющих пластификаторов и связок) одноосного прессования нанопорошков при одновременном воздействии мощных ультразвуковых колебаний. Применение ультразвука при прессовании нанопорошков керамики различного состава влияет на зернистость, фазовый состав спеченной керамики, в которой формируется более однородная структура с сохранением наноразмерных зерен и субзерен, а в керамике из нанопорошка состава  $ZrO_2$ – 5% вес  $Y_2O_3$  стабилизируется высокотемпературная фаза.*

В результате освоения материала по предлагаемому курсу будут получены знания по следующим ключевым вопросам:

- *Методы получения нанопорошков и наноматериалов.*
- *Разработка новых подходов в теории и технологии прессования нанопорошков с учетом их специфических свойств.*
- *Влияния ультразвука на: твердофазный синтез, дислокационную структуру, механизм разрушения хрупких и пластичных материалов, диспергирование порошковых материалов, акустопластический эффект при пластической деформации.*
- *Проблемы компактирования нанопорошков керамического состава*
- *Влияния ультразвука на механические характеристики спеченной керамики.*
- *Методы исследования механических свойств, фазового состава, рентгеноструктурных особенностях получаемых керамик.*

Полученные знания по предлагаемому курсу могут быть использованы для:

- *систематизации и анализа научно-технической и другой профессиональной информации в области новых методов компактирования нанопорошков и методов их исследования,*
- *использования приобретенные знания о новых методах компактирования нанопорошков и методах их исследования в уже имеющуюся систему знаний и применять эти знания в самостоятельных методических разработках;*
- *перенесения полученные знания о новых методах компактирования на смежные предметные области и к использованию этих знаний для построения междисциплинарных методических разработок.*

## ЛЕКЦИЯ 1

### Понятие о наноматериалах, нанотехнологии. Основы классификации и типы структур. Консолидированные наноструктурные материалы.

#### 1.1. Терминология.

Терминология по наноматериалам и нанотехнологиям в настоящее время только устанавливается. Существует несколько подходов к тому, как определять, что такое наноматериалы (рис.1.1).

Самый простой подход связан с геометрическими размерами структуры таких материалов. Согласно такому подходу материалы с характерным размером микроструктуры от 1 до 100 нм называют наноструктурными (или иначе нанофазными, нанокристаллическими, супрамолекулярными).

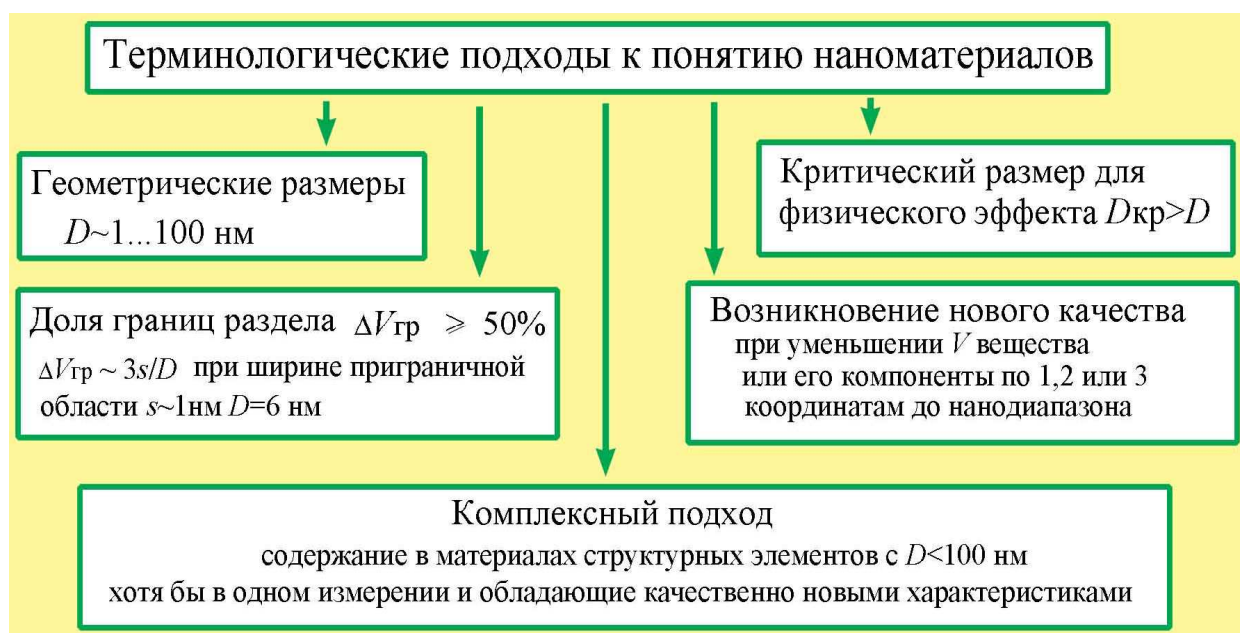


Рис.1.1 Терминологические подходы к понятию наноматериалов.

наиболее полноценная на сегодняшний момент терминология предложена в работах [2,8] где используются следующие термины:

**нанотехнология** - совокупность методов и приемов, обеспечивающих возможность контролируемым образом создавать и модифицировать объекты, включающие компоненты с размерами менее 100 нм, имеющие принципиально новые качества и позволяющие осуществлять их интеграцию в полноценно функционирующие системы большего масштаба;

**наноматериалы** - материалы, содержащие структурные элементы, геометрические размеры которых хотя бы в одном измерении не превышают 100 нм, и обладающие качественно новыми свойствами, функциональными и эксплуатационными характеристиками;

**наносистемная техника** - полностью или частично созданные на основе наноматериалов и нанотехнологий функционально законченные системы и устройства, характеристики которых кардинальным образом отличаются от показателей систем и устройств аналогичного назначения, созданных по традиционным технологиям

Следует отметить, что наряду с термином *наноматериалы*, который к настоящему времени получает все более широкое применение, получили распространение также

равноправные термины «ультрадисперсные материалы», «ультрадисперсные системы» (в отечественной литературе) и «наноструктурные материалы» (в западных источниках).

## 1.2 Основы классификации наноматериалов

В последние годы проведены значительные исследования порошковых нанокристаллических материалов, представляющих собой макроскопические ансамбли частиц, размер которых менее 100 нм. Характеристики порошковых нанокристаллических материалов определяются как свойствами самих малых частиц, так и особенностями их взаимодействия. Разнообразие уникальных свойств нанопорошков и материалов на их основе обуславливает различные области их применения. В связи с этим разработка методов получения нанопорошков и материалов на их основе является актуальной задачей, имеющей не только научный, но и практический интерес.



Рис.1.2. Классификация наноматериалов.

**Первая категория** включает материалы в виде твердых тел, размеры которых в одном, двух или трех пространственных координатах не превышают 100 нм. К таким материалам можно отнести наноразмерные частицы (нанопорошки), нанопроволоки и нановолокна., очень тонкие пленки (толщиной менее 100 нм), нанотрубки и т.п... Такие материалы могут содержать от одного структурного элемента или кристаллита (для частиц порошка) до нескольких их слоев (для пленки). В связи с этим первую категорию можно классифицировать как наноматериалы с малым числом структурных элементов или наноматериалы в виде наноизделий

**Вторая категория** включает в себя материалы в виде малоразмерных изделий с характеризующим размером в примерном диапазоне 1 мкм...1 мм. Обычно это проволоки, ленты, фольги. Такие материалы содержат уже значительное число структурных элементов и их можно классифицировать как наноматериалов с большим числом структурных элементов (кристаллитов) или наноматериалы в виде микроизделий.

**Третья категория** представляет собой массивные (или иначе объемные) наноматериалы с размерами изделий из них в макродиапазоне (более нескольких мм).

Такие материалы состоят из очень большого числа наноразмерных элементов (кристаллитов) и фактически являются поликристаллическими материалами с размером зерна 1...100 нм. В свою очередь **третью категорию наноматериалов** можно разделить на **два класса**.

В первый класс входят однофазные материалы (в соответствии с терминологией Миrostруктурно однородные материалы), структура и/или химический состав которых изменяется по объему материала только на атомном уровне. Их структура, как правило, находится в состоянии далеком от равновесия. К таким материалам относятся, например, стекла, гели, пересыщенные твердые растворы. Ко второму классу можно отнести микроструктурно неоднородные материалы, которые состоят из наноразмерных элементов (кристаллитов, блоков) с различной структурой и/или составом. Это многофазные материалы, например, на основе сложных металлических сплавов.

Вторая и третья категории наноматериалов подпадают под более узкие определения **нанокристаллических** или **нанофазных материалов**.

К **четвертой категории** относятся композиционные материалы, содержащие в своем составе компоненты из наноматериалов. При этом в качестве компонентов могут выступать наноматериалы, отнесенные к первой категории (композиты с наночастицами и/или нановолокнами, изделия с измененным ионной имплантацией поверхностным слоем или тонкой пленкой) и второй категории (например, композиты упрочненные волокнами и/или частицами с наноструктурой, материалы с модифицированным наноструктурным поверхностным слоем или покрытием). Можно выделить также композиционные материалы со сложным использованием наноконпонентов.

### 1.3 Основные типы структур наноматериалов

Свойства наноматериалов в значительной степени определяются характером распределения, формой и химическим составом кристаллитов (наноразмерных элементов), из которых они состоят. В связи с этим целесообразно классифицировать структуры наноматериалов по этим признакам (рис.1.2).

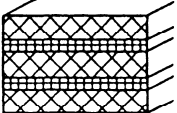
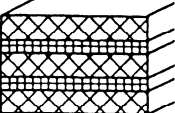
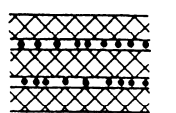
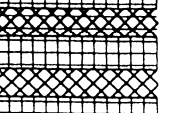
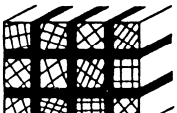

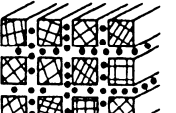
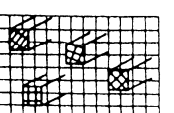
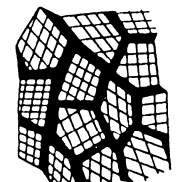
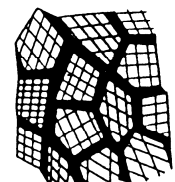
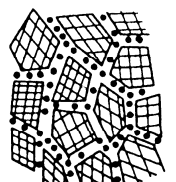
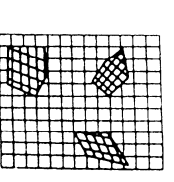
Характер распределения	кристаллитное			матричное
	состав кристаллитов и границ одинаковый	состав кристаллитов различен при одинаковом составе границ	состав и кристаллитов и границ различный	
Химический состав				кристаллиты распределены в матрице другого состава
Форма кристаллитов:				
Слоистая				
Волокнистая				
Равноосная				

Рис.1. 3 . Основные типы структуры наноматериалов.

По форме кристаллитов наноматериалы можно разделить на слоистые (пластинчатые), волокнистые (столбчатые) и равноосные. Разумеется толщина слоя, диаметр волокна и размер зерна при этом принимают значения порядка 100 нм и менее. Исходя из особенностей химического состава кристаллитов и их границ обычно выделяют четыре группы наноматериалов. *К первой* относят такие материалы, у которых химический состав кристаллитов и границ раздела одинаковы. Их называют также однофазными. Примерами таких материалов являются чистые металлы с нанокристаллической равноосной структурой и слоистые поликристаллические полимеры. *Ко второй* группе относят материалы, у которых состав кристаллитов различается, но границы являются идентичными по своему химическому составу.

*Третья* группа включает наноматериалы, у которых как кристаллиты, так и границы имеют различный химический состав. *Четвертую* группу представляют наноматериалы, в которых наноразмерные выделения (частицы, волокна, слои) распределены в матрице, имеющей другой химический состав. К этой группе относятся в частности дисперсно-упрочненные материалы.

#### 1.4 Методы получения нанопорошков.

*Процессы, в результате которых происходит формирование нано- или ультрадисперсных структур – это кристаллизация, рекристаллизация, фазовые превращения, высокие механические нагрузки, интенсивная пластическая деформация, полная или частичная кристаллизация аморфных структур.*

Выбор метода получения наноматериалов определяется областью их применения, желательным набором свойств конечного продукта. Характеристики получаемого продукта – *гранулометрический состав и форма частиц, содержание примесей, величина удельной поверхности – могут колебаться в зависимости от способа получения в весьма широких пределах.* Так в зависимости от способа получения, нанопорошки могут иметь *сферическую, гексагональную, хлопьевидную, игольчатую формы, аморфную или мелкокристаллическую структуру.*

#### Основные группы получения нанопорошков

Все группы методов получения нанопорошков можно условно разделить на две группы (рис.1.4.) *К первой группе можно отнести технологии, основанные на химических процессах, а ко второй – на физических процессах.* В соответствии с этим более подробно рассмотрим основные из используемых в настоящее время методов получения нанопорошков.

#### Основные характеристики методов получения нанопорошков.

Можно выделить ряд общих подходов, которые являются характерными для всех методов получения нанопорошков и отличают их от методов получения обычных порошков:

- высокая скорость образования центров зарождения частиц,
- малая скорость роста частиц,
- наибольший размер получаемых частиц не более 100 нм,
- узкий диапазон распределения частиц по размерам,
- стабильность получения частиц заданного размерного диапазона,
- воспроизводимость химического и фазового состава частиц,
- повышенные требования к контролю и управлению параметрами процесса получения.



При получении наночастиц *любым методом проявляется еще одна их особенность* – склонность к образованию объединений частиц, такие объединения называют *агрегатами и агломератами*.

В результате, при определении размеров наночастиц необходимо различать размеры отдельных частиц(кристаллитов) и размеры объединений частиц. Считается, что в агрегатах кристаллиты более прочно связаны и имеют меньшую межкристаллитную пористость, чем в агломератах.

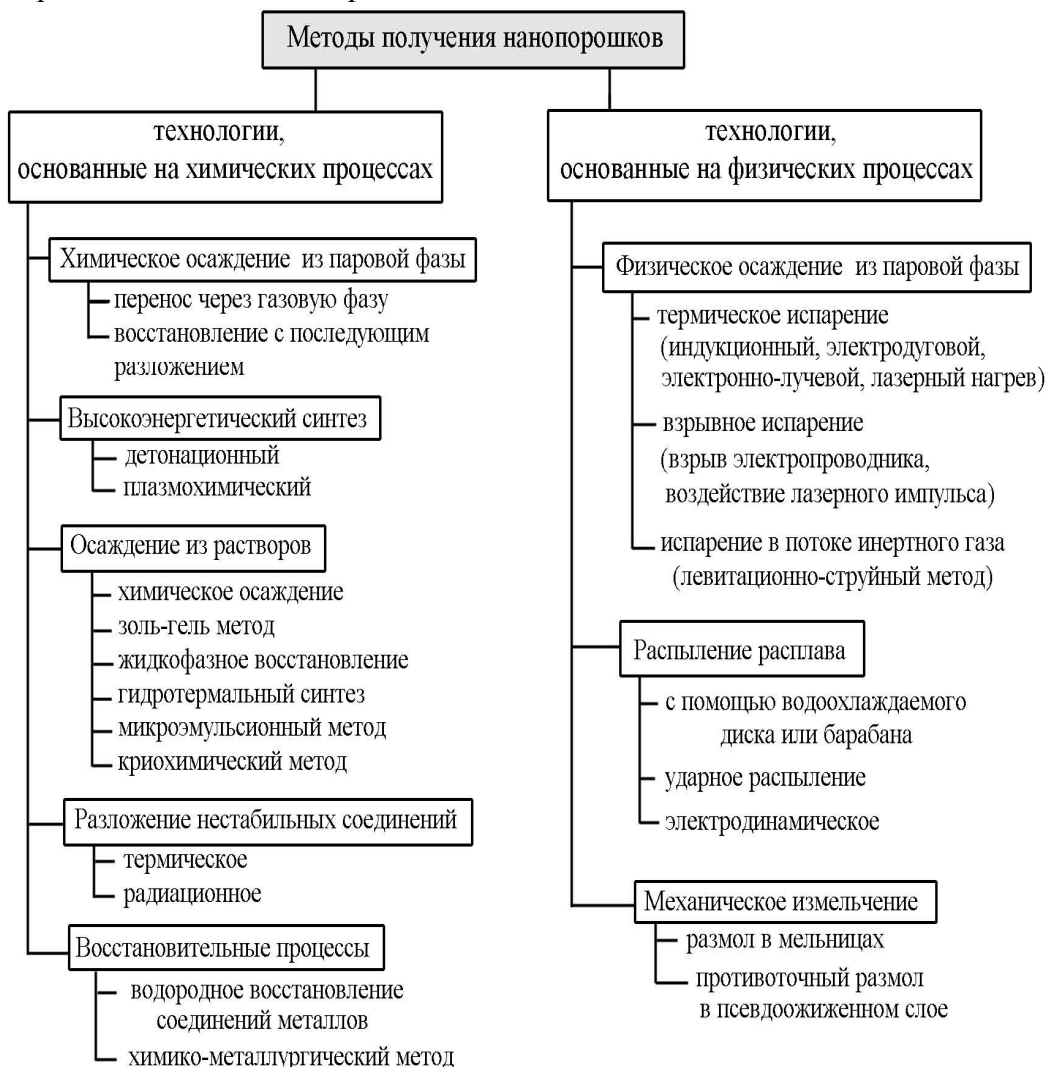


Рис.1.4. Основные из используемых в настоящее время методов получения нанопорошков

Проблемы, связанные с *агрегированием наночастиц*, возникают при их *компактировании*. Например, при компактировании агрегированного порошка путем спекания, для достижения определенной плотности материала требуется температура тем выше, чем более крупные объединения наночастиц имеются в порошке.

В этой связи при разработке методов получения нанопорошков продолжают поиски мер для исключения или *уменьшения степени образования объединений наночастиц*. Так, в методах получения нанопорошков путем *конденсации из паровой фазы* оказалось целесообразным точное регулирование температуры образования наночастиц. В *химических методах оказывается эффективным исключение воды из некоторых стадий синтеза* при уменьшении степени агломерирования.

Используются также методы уменьшения контакта между частицами путем их покрытия (*капсулирование*), которое затем, перед компактированием, удаляется. Тем не менее, *агрегирование и агломерирование наночастиц осложняет получение*

**компактных материалов.** Требуются большие механические усилия или повышение температуры (при спекании), чтобы преодолеть силы **агломерирования**.

### 1.5 Объемные наноструктурные материалы.

Значительный интерес к **объемным нанокристаллическим материалам обусловлено тем, что их конструкционные и функциональные свойства сильно отличаются от свойств крупнозернистых аналогов.**

**Особенности структуры нанокристаллического материала (размер зерен, значительная доля границ раздела и их состояние, пористость и другие дефекты структуры) определяются методами получения и оказывают существенное влияние на их свойства.** С уменьшением размера зерна повышается прочность с сохранением пластичности, проявляется эффект низкотемпературной и высокоскоростной сверхпластичности, наблюдается изменение физических свойств.

В настоящее время становится возможным формировать наноструктуры, которые позволяют существенно улучшить свойства материалов (в несколько раз, а в ряде случаев и на порядок и более). Это позволяет создавать принципиально новые устройства, конструкции и приборы с такими эксплуатационными параметрами, которые недостижимы при использовании традиционных материалов. **Создание наноматериалов с повышенными физико-механическими свойствами имеет существенное значение при создании ряда новых изделий космической и медицинской техники.**

#### Основные методы получения наноматериалов

Основные методы получения наноматериалов можно разделить на **ряд технологических групп** (рис.1.5):

- методы на основе **порошковой металлургии**,
- методы, в основе которых лежит **получение аморфных прекурсоров**,
- **поверхностные технологии (создание покрытий и модифицированных слоев с наноструктурой)**,
- методы, основанные на **использовании интенсивной пластической деформации**, и **комплексные методы**, использующие последовательно или параллельно несколько разных технологий.

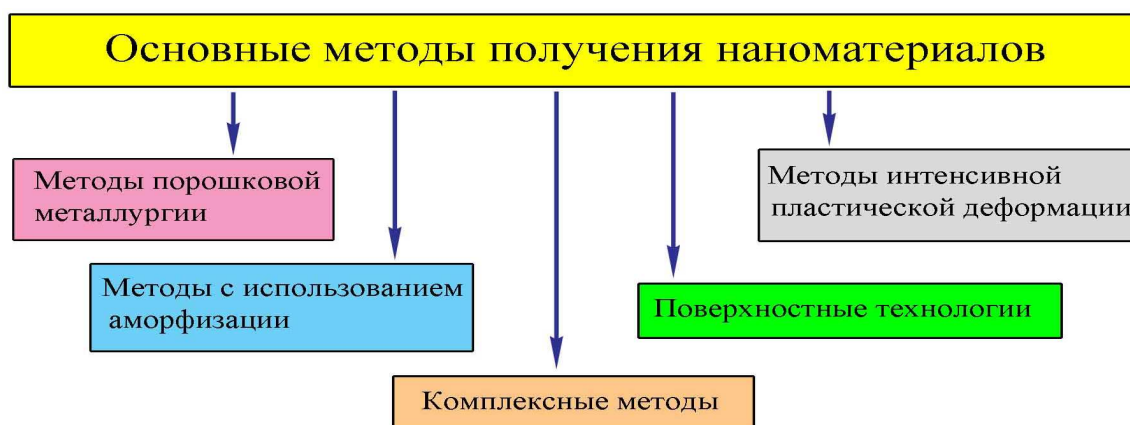


Рис.1.5. Основные методы получения наноматериалов.

Методы **порошковой металлургии** широко применяются для получения **нанопорошков** и для получения **объемных** наноматериалов. Для этого используют как нанопорошки с размером частиц **менее 100нм.** так и **крупнозернистые** порошки с **нанокристаллической структурой.**

**Прессование** представляет собой **формование порошка** под воздействием давления.

**Формование** это технологическая операция формирования порошковой формовки – *тела с заданной формой, размерами и плотностью*. Для получения объемных наноматериалов из порошков используют:

- *методы компактирования* при комнатной температуре с возможным последующим спеканием,
- *обычное спекание*,
- *спекание под давлением*.

Для *прессования нанопорошков* при комнатной температуре используются:

- *одноосное статическое* прессование,
- *прессование in situ*,
- *динамическое магнитно-импульсное* прессование,
- *всестороннее (изостатическое)* прессование,
- *ультразвуковое компактирование*,
- *интенсивная пластическая деформация*, – прокатка лент.

Многообразие *методов консолидации*, используемых в порошковой металлургии обеспечивает достаточно широкие *технологические возможности для получения высокоплотных материалов*.

На *уплотнение дисперсных* порошков значительное влияние оказывают такие параметры как *средний размер частиц, содержание примесей, состояние поверхности, форма частиц и способ прессования*.

Для *уплотнения нанопорошков* наиболее широко распространено *одноосное прессование*:

- *статическое* прессование ( в пресс-формах, штамповка),
- *динамическое прессование* (магнитно-импульсное, взрывное),
- *ультразвуковое прессование*.

## ЛЕКЦИЯ 2.

### Особенности воздействия ультразвука на твердофазные системы

#### 2.1 Влияние ультразвукового воздействия на твердофазный синтез

В *твердофазных системах* ультразвуковое воздействие (эффективное лишь при превышении некоторого порога мощности акустических колебаний) *сопровождается большим увеличением* (на один – два порядка) *содержанием дислокаций* и значений *эффективных коэффициентов диффузии*, образованием *новых межфазных контактов*.

Как следствие, при *ультразвуковой обработке* реакционных смесей возможно изменение *механизма реакции*, значительное *уменьшение кажущейся энергии активации*, понижение температуры интенсивного взаимодействия реагентов. *Акустическая активация* твердофазных процессов дает возможность *осуществить синтез разнообразных оксидных материалов, получить активные формы предшественников*, а в ряде случаев направленно *изменять структурно-чувствительные свойства твердофазных продуктов*.

Установлено, что *концентрация дефектов* структуры в веществе, *обработанном ультразвуком*, нелинейно зависит от *мощности* подводимых акустических колебаний, так и от *температуры* обработки. При этом в определенном *диапазоне температуры* и *мощности ультразвука* наблюдается значительное (более чем на порядок) *увеличение дефектности образцов*, т.е. *акустическое и термическое* воздействия в данном случае носят ярко выраженный *синергетический* характер.

Различные аспекты использования ультразвука в химии и материаловедении широко освещены в многочисленных обзорах и монографиях.

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

Проведенные исследования показали, что ультразвуковая обработка (*УЗО*) металлов приводит к изменению их первоначальной дислокационной структуры и, прежде всего, к *увеличению плотности дислокаций* (в среднем на 1–2 порядка). Аналогичные закономерности изменения дислокационной структуры под действием ультразвука наблюдаются и в ионных соединениях.

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

*Высокотемпературную ультразвуковую обработку* таблетированных реакционных смесей проводили при температурах 350, 400, 450 и 500 °С в течение 0,5–4 часов. На рисунке 2.1 приведена зависимость степени превращения ( $\alpha$ ) от температуры для

реакционных смесей, подвергшихся *термической обработке* как в *ультразвуковом поле*, так и без него в течение 2 ч. При низких температурах (450 °С и ниже) обычная термическая обработка реакционной смеси не приводит к образованию заметных количеств ортоферрита лития, в то время как в условиях одновременной ультразвуковой и термической обработки реакционных смесей при температурах 400 ° и 450 ° С достигается степень превращения  $\alpha$ , равная 0,10 и 0,20 соответственно.

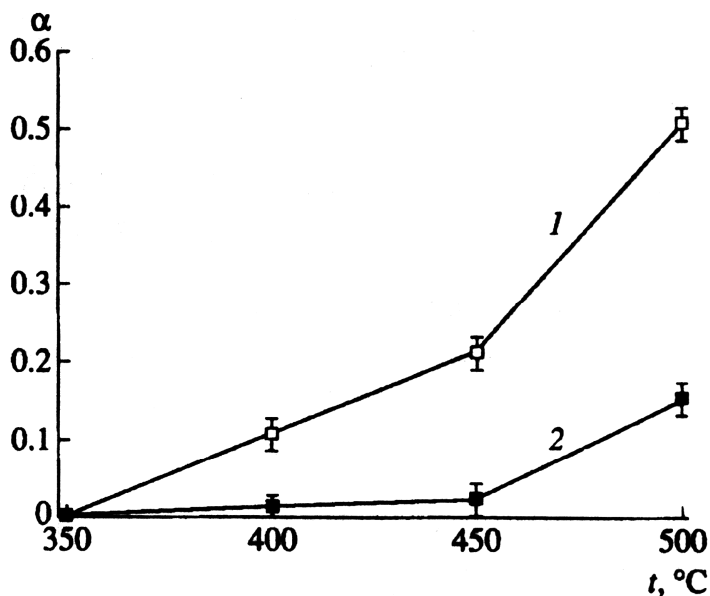


Рис. 2.1. Зависимость степени превращения  $\alpha$  от температуры проведения эксперимента для реакционных смесей  $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{Li}_2\text{CO}_3$  подвергшихся термической обработке в течение 2 ч: 1 – в УЗ-поле, 2 – без акустической активации

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что применение *ультразвуковой обработки* позволяет существенно ( $\Delta \sim 100^\circ\text{C}$ ) *снизить температурный порог* начала реакции взаимодействия  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  и заметно *увеличить скорость* твердофазного взаимодействия. Совместное действие разнородных факторов позволяет не только *изменить кинетику*, но и *характер протекания* твердофазных реакций и что во всем изученном температурном интервале скорость *взаимодействия реагентов в ультразвуковом поле значительно превышает* скорость реакции в контрольной серии экспериментов (без УЗ).

При проведении формально-кинетического анализа установлено, что *ультразвуковая обработка реакционной смеси* приводит к *изменению* механизма твердофазного взаимодействия: лимитирующей стадией реакции становится *не диффузия*, а *химическое взаимодействие на границе раздела фаз*, т.е. в определенном *диапазоне температур* при *наложении акустического поля* происходит *смена механизмов реакции*.

*Изменение механизма реакции* и *интенсификация массопереноса*, в свою очередь, приводят к заметному *увеличению скорости взаимодействия* и в данном случае *температура*, отвечающая наиболее *эффективному воздействию ультразвука*, оказывается ниже температуры начала реакции в рассматриваемой системе в обычных условиях, т.е. *применение ультразвуковой активации позволяет существенно снизить температуру синтеза*.

Подобный эффект акустической активации связан с тем, что ультразвуковое воздействие значительно снижает диффузионные ограничения на протекание твердофазного взаимодействия. На основании полученных значений кинетических параметров, определены величины эффективных энергий активации твердофазного

взаимодействия в ультразвуковом поле и без него, составившие  $65 \pm 5$  и  $120 \pm 8$  кДж/моль, соответственно.

## **2.2 Влияние ультразвукового воздействия на дислокационную структуру кристалла.**

Проведенные численные расчеты показали, что при *ультразвуковом облучении кристаллов* около *границ зерен и свободной поверхности* возникают области *вакансионного пересыщения, конденсация избыточных вакансий*, в которых приводит к образованию дислокационных призматических петель. Кроме образования призматических *вакансионных петель при УЗО* в образце возможно *неконсервативное движение краевых дислокаций под действием осмотической силы*. Исследования показали, что при УЗО происходит *переползание краевых дислокаций* из объема к *поверхности* кристалла, к *границам зерен* и к *поверхности пучности* образующейся в образце стоячей волны (воздействие на образец звуковых и ультразвуковых волн вызывает возникновение в нем стоячей волны). В результате около свободной поверхности, границ зерен и поверхности *рентгеновским методом двойного кристалл-спектрометра* показано, что в монокристаллах алюминия, выращенных под влиянием ультразвукового облучения, наблюдается существенное *увеличение разориентировок субзерен по сравнению с монокристаллами без воздействия УЗО*.

Предполагается, что наблюдаемый эффект возникает при *действии ультразвука на уже закристаллизовавшуюся фазу*.

Тем же методом исследовалось влияние *УЗО различной интенсивности* на *дислокационную* структуру монокристаллов алюминия при различных температурах. Было обнаружено, что относительно *низкие интенсивности УЗО вызывают* увеличение полуширины *кривых двойного отражения (КДО)*, что объяснено *возрастанием плотности дислокаций в монокристаллах алюминия*.

С увеличением интенсивности УЗО на кривых появляются дополнительные, не разделяющиеся до фона, максимумы интенсивности дифрагированных рентгеновских лучей, что объясняется появлением слабо разориентированных фрагментов в объеме монокристалла, участвующего в дифракции рентгеновских лучей. *Ультразвуковая обработка* при повышенных температурах приводит к появлению на *КДО отдельных пиков*, разделяющихся до фона и отделяющихся друг от друга определенным угловым интервалом, что трактуется появлением значительно *разориентированных фрагментов монокристалла*.

Эффекты размытия и появления многопиковости *КДО* ставят вопрос о выявлении и идентификации структурных элементов, вызывающих эти явления.

В частности, *методом травления* было показано, что *ультразвуковое воздействие при повышенных температурах* приводит к формированию *новых дислокационных скоплений в плоскости скольжения, параллельных направлению распространения ультразвуковых волн в монокристалле*. Кроме того, наблюдается *расщепление под действием ультразвука* старых (сформировавшихся при выращивании) *субграниц*.

При исследовании ультразвукового воздействия на дислокационную структуру монокристаллов алюминия при комнатной температуре, был выявлен полосчатый контраст, обусловленный сформировавшимся при УЗО рядом широких дислокационных скоплений, *параллельных направлению распространения ультразвука в кристалле*.

Методом электронной микроскопии обнаружены *дислокационные диполи* и *ячеистая дислокационная структура* в поликристаллическом алюминии, *облученном ультразвуком*.

При *УЗО* поликристаллического алюминия, кроме *дислокационных скоплений и клубков*, появляется большое количество *призматических петель дислокаций*, возникающих обычно при *конденсации избыточных вакансий*.

Таким образом, в *зависимости от исходного состояния материала и режима ультразвукового облучения (интенсивность, длительность, температура)* в кристалле *формируется дефектная структура, которая включает такие элементы, как ячеистая и клубковая дислокационные структуры, дислокационные диполи, расщепленные субграницы, ориентированные дислокационные скопления, призматические петли дислокаций*.

По-видимому, набор этих элементов в различных сочетаниях и пропорциях в материале и является причиной того *многообразия КДО*, которое встречается в эксперименте.

Рентгеновские исследования реальных кристаллов опираются на хорошо развитые методы, позволяющие достаточно быстро получать сведения об особенностях распределения интенсивности рассеяния рентгеновских лучей на дифракто- и рентгенограммах. *Исследования распределения интенсивности уширенных брэгговских отражений рассеянных рентгеновских лучей*, полученных от деформированных кристаллов, позволяют *получить обширную информацию о статистических параметрах дислокационной и дисклинационной структуры*.

Рентгенодифракционное исследование *дислокационных структур*, формирующихся в монокристаллах алюминия при *ультразвуковом облучении в различных температурных режимах*, путем компьютерного анализа азимутального распределения интенсивности рассеянных рентгеновских лучей показало, что *сложность профилей однопиковых кривых двойного отражения* монокристаллов алюминия в исходном состоянии (после выращивания) является следствием суперпозиции простых распределений (по Гауссу или Лоренцу) интенсивности рассеянных рентгеновских лучей несколькими независимо отражающими, *слабо разориентированными кристаллическими блоками, содержащимися в дифрагирующем объеме металла*.

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

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

### **2.3 Механизм разрушения хрупких и пластичных материалов при ультразвуковом воздействии**

Экспериментальные данные свидетельствуют, что разрушение хрупких и пластичных материалов при *ультразвуковом воздействии происходит по-разному*. *Основные отличия заключаются в количестве осколков*, на которые разрушаются образцы, и во времени разрушения.

При ультразвуковом облучении хрупких *материалов германия и кремния* было установлено, что через  $\sim 30$  с после начала облучения образцы «мгновенно» *разрушаются* на огромное количество мельчайших осколков (от 10 до  $10^4$  штук), что позволило

охарактеризовать его как *«взрывообразное разрушение»*. В то же время образцы из пластичных материалов (металлов) при таком же ультразвуковом воздействии обычно разрушаются на 3–6 частей за время порядка  $\sim 100$  с, и их разрушение характеризуется развитием *магистральной трещины, как правило, по границам зерен.*

### 2.3.1 Механизм хрупкого разрушения

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

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

Испускаемые поверхностью и границами зерен вакансии диффундируют от поверхности и границ зерен вглубь кристалла и зерна, что приводит к увеличению концентрации вакансий и возникновению в приповерхностном слое и *около границ зерен области вакансионного* пересыщения толщиной порядка  $200(D/v)^{1/2}$ , где  $D$  – коэффициент диффузии вакансий,  $v$  – частота ультразвуковой волны.

Избыточные вакансии в этой области группируются в *дискообразные скопления*, параллельные плоскости *плотнейшей упаковки кристаллической решетки, около имеющихся в кристалле примесных атомов и выделений с последующим захлопыванием вакансионных скоплений и образованием дислокационных петель. Избыточные вакансии также отжигаются на уже имеющихся в кристалле дислокациях и дислокационных петлях, на свободной поверхности кристалла и на границах зерен.* Взамен исчезнувших избыточных вакансий в эту область поступают новые вакансии, что приводит к сохранению *вакансионного пересыщения и, как следствие, – к образованию новых дислокационных петель и росту уже имеющихся.*

Таким образом, в этой области работает *«вакансионный насос»*, который постоянно *«засасывает» вакансии* со свободной *поверхности и границ зерен* и *«сбрасывает»* их на существующие в кристалле *объемные стоки (вакансионные петли)*, которые при этом быстро растут.

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

При достижении определенной *критической плотности петель и их размера*, взаимодействие локальных полей напряжений от статически распределенных по объему кристалла ансамблей петель и кластеров приводит к возникновению *локальных напряжений*, превосходящих критическое значение, и последующему *разрушению* материала.

Для хрупких образцов (Si, Ge) *критическая плотность петель*, приводящая к разрушению кристалла, *составляет  $3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ .*

Появление локальных областей, в которых *внутренние напряжения превосходят критическое значение*, может произойти *одновременно сразу* в нескольких местах



кристалла. Вокруг возникающего первичного *очага хрупкого разрушения* (первичной микротрещины, возникшей за счет появления внутренних напряжений, превышающих критическое значение) *находится множество локальных* областей, в которых внутренние напряжения немного меньше критического.

Рост первичной *магистральной трещины* сопровождается возникновением в дугообразной области, перед растущей трещиной, растягивающих напряжений. Рост магистральной трещины приводит к развитию расположенных на ее пути ранее возникших *гриффитсовых микротрещин, в результате чего происходит ветвление трещин.*

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

### 2.3.2 Механизм хрупко-пластичного разрушения

При ультразвуковом воздействии на *пластичные образцы* механизм их разрушения существенно отличается от *механизма разрушения хрупких материалов*. Это, в первую очередь, связано *со значительно более высокой* (на два порядка), *величиной критического разрушающего напряжения.*

Формируемая в приповерхностном слое и около границ зерен *плотность призматических дислокационных петель* недостаточна для возникновения в этих образцах критических напряжений, как в хрупких кристаллических образцах.

С другой стороны, в отличие от хрупких материалов, дислокационная структура пластичных образцов характеризуется *высокой плотностью дислокационных сеток.*

*При ультразвуковом воздействии* на образец происходит *неконсервативное движение краевых дислокаций под действием осмотических сил и перераспределение дислокаций в объеме.*

*Краевые дислокации перемещаются из объема к свободной поверхности образца, границам зерен и поверхности пучности ультразвуковой стоячей волны.* В результате вблизи свободной поверхности, границ зерен и поверхности пучности ультразвуковой стоячей волны *накапливаются краевые дислокации одного знака и образуются полосы скольжения.* Следует отметить, что *около поверхности пучности ультразвуковой стоячей волны и границ зерен с одной стороны от них формируется скопление только «положительных» краевых дислокаций, а с другой – только «отрицательных».*

При этом в полосах скольжения и, особенно, в области между скоплениями «положительных» и «отрицательных» краевых дислокаций возникают *дополнительные растягивающие напряжения.* Величина этих напряжений пропорциональна плотности краевых дислокаций в сформированных скоплениях.

Со временем *плотность дислокаций* в скоплениях монотонно растет за *счет переползания дислокаций из объема* и, соответственно, увеличивается величина внутренних *растягивающих напряжений.*

*При достижении в каком-нибудь скоплении некоторой критической* плотности дислокаций *происходит зарождение* микротрещины, а при дальнейшем увеличении

плотности – ее рост. Рост микротрещин происходит вдоль плоскости полос скольжения, так как именно в данном направлении действуют максимальные растягивающие напряжения, и, кроме того, полосы скольжения являются препятствием на пути трещин. **Возникновение и рост микротрещин вдоль границ зерен и поверхности пучности ультразвуковой волны приводит к образованию магистральной трещины и разрушению образца, механизм которого описывается известными дислокационными моделями.**

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

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

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

#### 2.4. Акустопластический эффект при пластической деформации с наложением ультразвука

Воздействие знакопеременных сил приводит к изменению важнейших физических свойств материалов. Например, в результате ультразвуковой обработки можно добиться снижения предела текучести металла, что позволяет путем вытяжки получить проволоку из хрупких металлов.

**Акустопластический эффект (АПЭ)** – (пластификация материалов под действием ультразвука), был экспериментально обнаружен на ультразвуковых частотах Блах и Ланженекером и представляет собой **скачкообразное снижение напряжения однонаправленной деформации кристалла при наложении на него знакопеременных деформаций.**

**Акустопластический эффект** наблюдается в принцип. в широком диапазоне частот от единиц герц до мегагерц, но наиболее широкое применение он нашел в диапазоне 15–40 кГц.

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

$$\varepsilon + \varepsilon_0 \omega \cos(\omega t) = (1/E) (d\sigma/d\sigma_0 \exp\{-[U - V][\sigma(t) - \sigma(\rho)]/(kT)\}) \quad (2.1)$$

$$\sigma_T(t) = \int_t^{t+2\pi} \sigma(u) du \quad (2.2)$$

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

Решение (2.1) для напряжения на образце при АПЭ можно представить в виде:

$$\sigma(\varphi) = kT/V \left\{ \delta \sin(\varphi) + \beta \varphi - \ln \left[ \beta \int_0^\varphi \exp[\sin(u) + \beta(u)] du + 1 \right] \right\}, \quad (2.3)$$

где введены следующие обозначения:

$$\begin{aligned}\varphi &= \omega t, \\ \beta &= \varepsilon EV / (\omega kT), \\ \delta &= \varepsilon EV / (kT).\end{aligned}$$

Собственно время  $t$  или  $\varphi$  при постоянной скорости однонаправленной деформации  $\varepsilon$  пропорционально степени однонаправленной деформации  $\varepsilon_1$  и  $\varphi = \varepsilon \omega / \varepsilon$ .

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

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma_T, \quad (2.5)$$

где  $\sigma_0$  – напряжение на образце в момент включения колебаний.

Для вычисления этого скачка следует вычислить  $\sigma_T$ , т.е. усреднить в соответствии с (2.2) выражение (2.3).

Используя уравнения (2.2–2.4), можно описать зависимость *акустопластического эффекта, т.е. снижение напряжения деформации при наложении колебаний на деформируемый металл от скорости деформации, амплитуды колебаний, времени регистрации колебаний на деформируемый металл от скорости деформации, амплитуды и частоты колебаний, времени регистрации.*

Так, для больших амплитуд знакопеременных деформаций на основании уравнений (2.1–2.5) можно получить выражение для  $\Delta\sigma$ :

$$\Delta\sigma = \frac{\delta^2}{4\beta^2} - \text{Ln}\left\{\frac{[2\pi\beta\exp(\pi\beta)]}{[\exp((-2\pi\beta) - 1)]}\right\} - \text{Ln}\left[\frac{\exp(\delta)}{\sqrt{\pi\delta}}\right] - \text{Ln}[1 - \exp(-\beta\varphi)], \quad (2.6)$$

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

Из (2.6) видно, что скачок напряжения *при АПЭ зависит от времени регистрации  $\varphi$  и асимптотически выходит на некое значение  $\Delta\sigma$ , которое зависит от амплитуды знакопеременных деформаций и скорости однонаправленной деформации, причем акустопластический эффект тем быстрее выходит на асимптотику, чем больше скорость однонаправленной деформации, активационный объем и чем меньше температура деформации (рис. 2.2).*

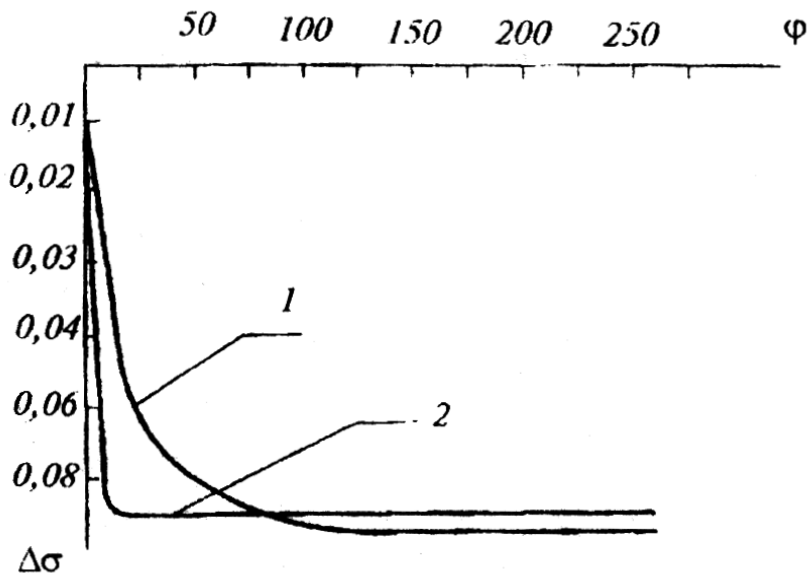


Рис. 2.2 Зависимость  $\Delta\sigma$  от времени для различных скоростей деформации: 1)  $\beta=1,3 \cdot 10^{-3}$ ; 2)  $\beta=1,7 \cdot 10^{-2}$  (алюминий,  $\beta=0,4$ )

*Зависимость акустопластического эффекта от температуры необходимо учитывать при практическом применении эффекта снижения напряжения деформации*

*при наложении знакопеременных, например ультразвуковых колебаний на деформируемый кристалл.*

Так, известно, что при больших скоростях деформации (например, волочением с наложением ультразвука) акустопластический эффект пропадает, но, повышая температуру, можно опять *получить акустопластический эффект* (рис. 2.3).

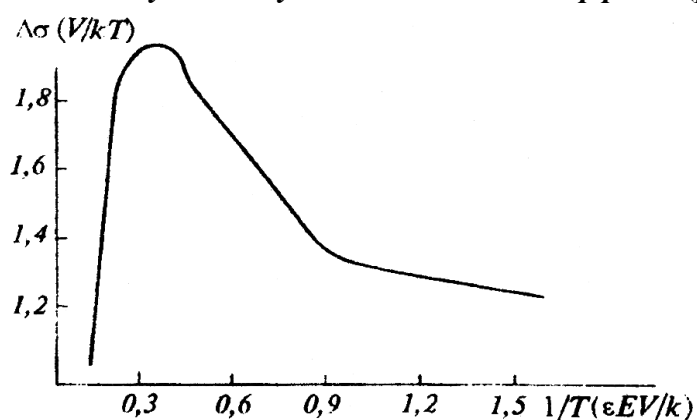


Рис. 2.3 Зависимость АПЭ от  $1/T$  для  $\delta=0,1$  (алюминий)

Акустопластический эффект используется, в основном, как метод воздействия на структуру и свойства металлов и как метод контроля структурных изменений в деформированном кристалле.

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

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

## 2.5 Влияние кавитационного ультразвукового воздействия на диспергирование порошковых материалов

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

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

*Агломерирование порошка* – естественный результат доминирующего влияния межчастичных сил при среднем размере частиц менее 1 мкм.

*Агломерирование* объясняется адгезией частиц под действием сил Ван дер Ваальса, которые увеличиваются в случае наночастиц. Агломераты считаются *мягкими*, если частицы объединяются (связываются) лишь слабыми силами притяжения. Такие

агломераты можно легко **диспергировать** в соответствующей жидкой среде или же разрушать в твердом состоянии.

В межчастичных контактных зонах при повторном растворении – осаждении в процессе синтеза, последующей обработки и во время высокотемпературной кальцинации образуются шейки, в результате которых образуются **жесткие агломераты**.

Как только нанопорошок **агломерировался**, прочные агломераты с размерами от сотен нанометров до десятков микрометров не позволяют использовать основное преимущество наноразмерных первичных кристаллитов – **хорошую формуемость и низкотемпературную спекаемость**.

Такие порошки по удельной поверхности можно отнести к нанопорошкам, однако их **наноструктурность** можно использовать лишь в катализе, поскольку реальные размеры этих агломератов значительно превышают средний размер **нанокристаллитов**

Поэтому большой интерес представляет исследование диспергирования порошков с помощью ультразвука в **кавитирующей среде**.

**Ультразвуковое диспергирование** основано на явлении **акустической кавитации** – образование и захлопывание полостей в жидкости под действием звука. Частицы при этом разрушаются в результате многократного воздействия на их поверхность импульсных нагрузок, сопровождающих замыкание **кавитационных пузырьков**. Кроме того, возможно также **измельчение** за счет соударения частиц порошка, возникающего при их беспорядочном движении под действием ультразвука.

При исследовании процессов **диспергирования порошков** различных материалов установлена возможность **ультразвукового измельчения порошков тугоплавких соединений** ( $TiC$ ,  $ZrC$ ,  $SiC$ ,  $TiB_2$ ,  $ZrB_2$ ).

По результатам анализа гранулометрического состава, измельчавшихся в ультразвуковой ванне, установлено, что **наиболее интенсивно диспергирование происходит в течение первых 5 минут**. При дальнейшем увеличении времени размола повышение дисперсности было незначительным. Установлено, что при ультразвуковом диспергировании как **пластичных**, так и **хрупких материалов**, намола примесей (например, железа) из стенок ванны практически нет. Это играет большую роль при **размоле чистых материалов**, где посторонние примеси недопустимы.

Исследованиями установлено, что эффективность ультразвукового воздействия резко увеличивается с повышением статистического давления и при **одновременном возрастании амплитуды звукового давления**.

Эффективно использование ультразвуковых волн и при **диспергировании суспензий субмикронных оксида алюминия, титаната бария и диоксида циркония, используемых в шликерном литье**.

В жидкости ультразвуковые волны генерируют **кавитационные пузырьки**. Размер этих пузырьков возрастает, и при повышении давления они взрываются с высвобождением большого количества энергии.

Установлено, что ультразвуковая обработка достаточно эффективна для **деагломерации порошка и минимизации размеров агрегатов после синтеза и кальцинации**.

Диапазон ультразвуковой обработки (время 30–800 с, частота 20 кГц, мощность 160 Вт) использовали для **детерминирования влияния ультразвука на эволюцию морфологии и размерности агрегатов (агломератов) нанопорошков**. Эффективность метода определяли по средним размерам агрегатов и агломератов. Зависимость среднего размера наноагрегатов от времени ультразвукового диспергирования приведена на рисунке 2.4.

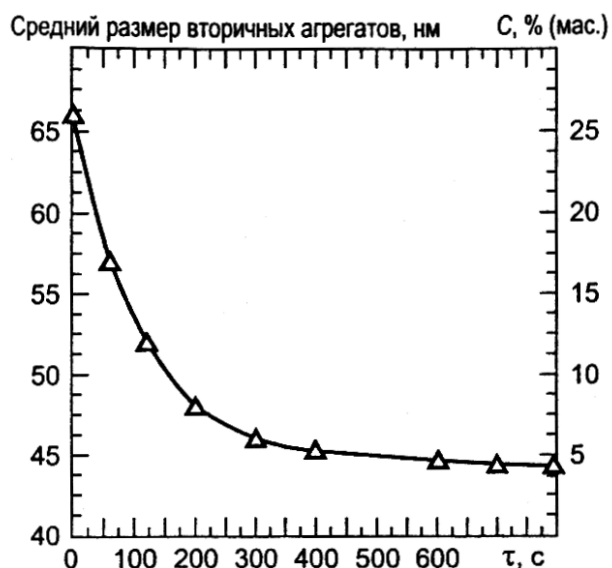


Рис. 2.4. Зависимость среднего размера наноагрегатов и содержания агломератов от времени ультразвуковой обработки кальцинованных порошков диоксида циркония.

Соотношение агрегатов и агломератов (в процентах по массе): 75:25 до ультразвукового диспергирования, 95:5 после 300 с диспергирования (рис.2.4). Разработанная методика позволяет *избежать агломерирования керамических порошков и получить порошки, состоящие (по необходимости) из плотных или пористых наноагрегатов с очень однородной морфологией и узким распределением по размерам.*

## ЛЕКЦИЯ 3

### Эффекты активации наноструктурных порошков мощным ультразвуковым воздействием

#### 3.1 Влияние предварительной ультразвуковой обработки на технологические свойства порошков

*Агрегирование и агломерирование* наночастиц осложняет получение компактных материалов. Требуются большие *механические усилия или повышение температуры* (при спекании), чтобы преодолеть силы *агломерирования*.

*Метастабильность* структуры наночастиц, связанная с особенностями их *поверхностных состояний, структурно-фазовой неоднородностью* обуславливает их повышенную *физико-химическую активность*.

В реальных физических условиях такие *метастабильные состояния* быстро *релаксируют*, например, путем *коагуляции и агломерации наночастиц, адсорбции* окружающих газов. Поэтому для реализации *физико-химической активности* наночастиц при *консолидации наноструктурного материала* (спекание с контролируемым ингибированием роста зерна и при контролируемых фазовых превращениях) необходимо *релаксировать* поверхностные состояния наночастиц.

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

Характерной *особенностью* керамики из чистых оксидов является протекание процесса *спекания в твердой фазе*. Данное обстоятельство обуславливает необходимость использования в технологическом процессе *высокодисперсных порошков*. Однако высокодисперсные порошки из чистых оксидов *трудно прессуются и абсолютно не технологичны*. Кроме того, при использовании таких порошков приходится считаться с большими *усадками при обжиге, и, следовательно, деформацией изделий*

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

Распространенным методом активации является *мощное кавитационное акустическое воздействие*.

При прохождении акустических колебаний через жидкость возникает *локальное увеличение температуры* до 5000 К и давления до 100 МПа, возникновение *интенсивных микропотоков жидкости и мощных локальных ударных волн, обеспечивающих интенсификацию массопереноса* что приводит к существенному *изменению* параметров обрабатываемой среды.

Исследование влияния предварительной обработки (ультразвуковой и термической) на процессы консолидации и свойства оксидных керамик приведены в таблице 3.1.

Для повышения технологических характеристик порошков их подвергали различным обработкам (*УЗО, предварительный обжиг, помол в планетарной мельнице*). Результаты исследования некоторых видов предварительной обработки *нанопорошков на их насыпную плотность, относительную плотность* после статического прессования при *различных давлениях, на микротвердость, коэффициент трещиностойкости спеченных из этих порошков* образцов приведены в таблицах 3.2 – 3.4.

Таблица 3.1

Характеристика исходных порошков

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

*Ультразвуковая обработка* в этиловом спирте увеличивает *насыпную плотность* электровзрывных порошков алюминия в 1,4–6,4 раза, а плазмохимических в 2,7 раза. После ультразвукового воздействия *прессуемость* для порошков *незначительно возрастает*.

Предполагается, что такой эффект связан с дроблением *ультразвуковой кавитацией* частиц в виде *полых сфер и крупных агломератов* частиц.

Таблица 3.2

Влияние некоторых видов предварительных обработок порошков Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A1, A2, Т) на их насыпную плотность ( $\gamma_n$ , г/см<sup>3</sup>)

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



Таблица 3.3

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

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

Исследовалось влияние указанных режимов предварительной обработки нанопорошков на свойства спеченной керамики (табл.3.3,3.4).

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

Таблица 3.4

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

Режим спекания	Свойство	После предварительной обработки						
		УЗО			Термическая обработка 450°C, 1 ч		Термическая обработка 650°C, 1 ч	
		A1	A2	T <sub>сп</sub>	A1	T	A1	T
1550°C 2 ч	$\rho_{сп.}$ , %	93	94	89	89	88	88	86
	$H_v$ , ГПа	17,3	15,2	14,2	–	15,2	15,8	16,5
	$K_{IC}$ , Пахм <sup>1/2</sup>	3,02	4,23	3,13	–	4,25	3,24	4,22
	L, мкм	2,5-3,8	0,4-1,3	1-2,1	0,7-1,7	0,3-1,4	0,3-1,9	0,7-1,7
1550°C 10 ч	$\rho_{сп.}$ , %	93,5	94,5	91	–	–	–	–
	$H_v$ , ГПа	18,2	15,0	16,6	–	–	–	–
	$K_{IC}$ , Пахм <sup>1/2</sup>	2,44	2,68	2,66	–	–	–	–
	L, мкм	3,8-7,1	1,1-2,4	1,5-5,1	–	–	–	–

Анализ микроструктуры излома статически спрессованных образцов из различных порошков  $Al_2O_3$ , прошедших **УЗО**, показал: относительная плотность образцов, полученных из обработанных ультразвуком порошков, возрастает на 3–7%, **Ультразвуковая обработка исходных** порошков, наряду с ростом **конечной плотности**, способствовала **росту зерна в 1,3–3** раза, что связано с **активацией диффузионных процессов**.

. **Микротвердость спеченной керамики из порошка (A1), после УЗО возрастает до**

**17,3 ГПа, что на 25% выше, чем у спеченных образцов из исходных порошков.** Аналогично для образцов из плазмохимических порошков, обработанных ультразвуком, микротвердость была на **33% выше.**

Микротвердость керамики из плазмохимических порошков (Т) после их обжига, также была выше, чем у исходных порошков без обработки. Значение микротвердости составляло 15–16,5 ГПа, что примерно на **50–60% выше.**

**Относительная плотность после спекания** образцов, полученных из **обработанных ультразвуком порошков**, возрастает на 3–7%, причем, наиболее сильно она возрастает для образцов плазмохимического синтеза.

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

Применение ультразвука при прессовании порошковых материалов изучено **недостаточно**, хотя оно может значительно улучшить такие качества прессовок, как **пористость, прочность**

Применение **ультразвуковых колебаний при прессовании, по сравнению со статическим прессованием**, позволяет **снизить пористость и повысить твердость образцов из порошковых смесей** на основе карбида и вольфрама.

Предполагается, что **снижение пористости** достигается за счет **влияния ультразвуковых колебаний на процесс прессования.**

Влияние ультразвука проявляется не только в **вибрационном характере воздействия на инструмент и прессуемое изделие.** Ультразвук **снижает усилия обработки, прочностные характеристики материала**, а также **уменьшает силы граничного трения.**

**Совокупность этих факторов приводит к более плотной упаковке частиц порошка при прессовании, снижает пористость брикетов.**

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

Установлено, что **влияние ультразвуковой обработки проявляется в более интенсивном спекании образцов, отлитых с применением ультразвука.** В этом случае существенно **активируется спекание керамики**, что выражается в смещении процесса в более низкотемпературную область.

### **3.2. Некавитационная УЗ-активация нанопорошков $ZrO_2$ -5вес% $Y_2O_3$ , $Al_2O_3$**

Мало изученным является вопрос **влияния мощного ультразвукового воздействия на параметры кристаллической структуры и дефектность метастабильных наночастиц.**

Особо актуален этот вопрос для **прогнозирования свойств компактов из нанопорошков, спрессованных под действием ультразвука в сухом состоянии и их поведения при последующем спекании.** При таком методе компактирования нанопорошков возможна как **активация частиц по механизму эффекта Благаланженеккера и вследствие накопления дефектов структуры [22,23] так и пассивация из-за коагуляции частиц при определённых амплитудно-частотных параметрах УЗ-воздействия.**

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

Эффекты УЗ-воздействия на кристаллическую структуру исследовались **методами**

### **фазового рентгеноструктурного анализа.**

Исходными порошками являлись нанопорошки состава  $ZrO_2$ -5вес%  $Y_2O_3$  (YSZ) марки ПЦИ-8,

Частицы синтезированного нанопорошка имели форму *поликристаллических пленок (чешуйчатую морфологию) со средним линейным размером 150 нм; размер кристаллита в такой пленке-чешуйке составлял 23 нм.*

Прессуемый порошок представлял собой смесь частиц *указанной морфологии и их агломератов*. 80% фракционного состава представляли *частицы и агломераты размером 0,1–2 мкм.*

*Удельная поверхность* порошка определялась стандартным *методом БЭТ* составляла  $7 \text{ м}^2/\text{г}$ . нанокристаллический порошок состоял из *80% тетрагональной (t) и 20% моноклинной (m) фазы  $ZrO_2$* ; кубической (c) фазы не наблюдалось.

*Ультразвуковое воздействие* на нанокристаллический порошок в *состоянии насыпной плотности* проводилось в разработанной *специализированной УЗ-оснастке* (рис.3.1).

В полость оснастки загружалась навеска плазмохимического нанопорошка SZ. Мощность ультразвука составляла  $W=1, 2$  и  $3 \text{ кВт}$ , частота колебаний  $22 \text{ кГц}$ , продолжительность УЗ-воздействия – 20 минут.

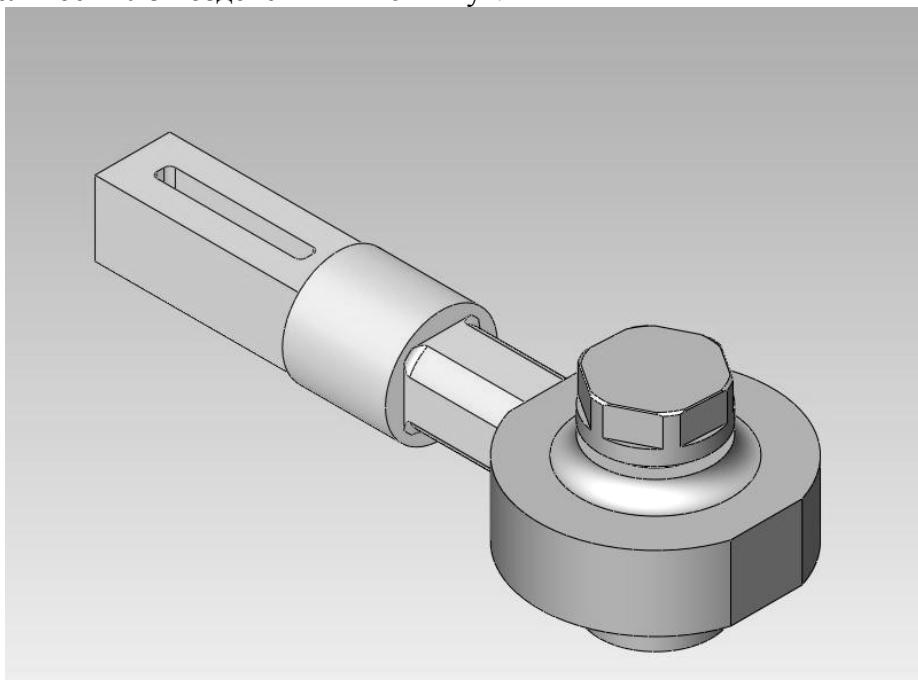


Рис.3.1. Акустический волновод-резонатор

Изменения содержания *t*-, *c*- и *m*-фаз исследуемого нанопорошка в зависимости от *W* показаны на рисунке3.2.

С ростом *УЗ-мощности* содержание *t*-фазы существенно сокращается уже при  $W=1 \text{ кВт}$ ; содержание *c*-фазы повышается пропорционально снижению содержания *t*-фазы; содержание *m*-фазы незначительно возрастает.

Изменения после УЗ-воздействия наблюдаются и для величины среднего размера ОКР соответствующих фаз (рис. 3.3). Для всех фаз наблюдается увеличение  $d_{\text{ОКР}}$  при повышении *W*. Наибольшее увеличение ОКР происходит в *t*-фазе, самое слабое – в кубической

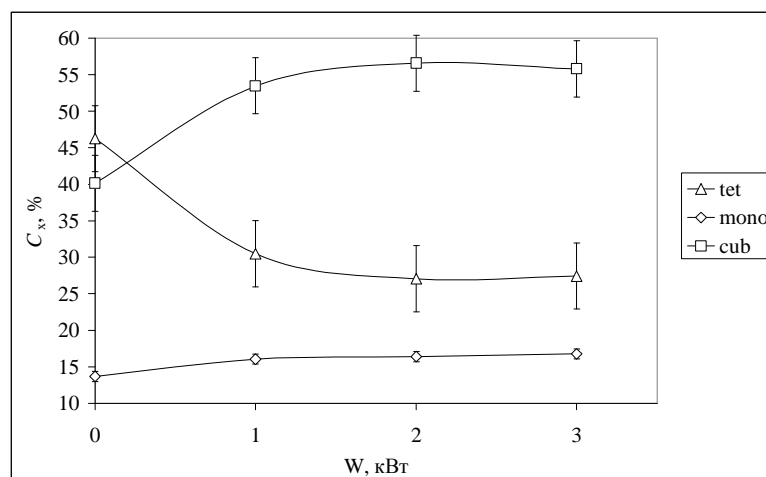


Рис. 3.2. Изменение содержания фаз  $ZrO_2$  в нанопорошке YSZ от УЗ-воздействия

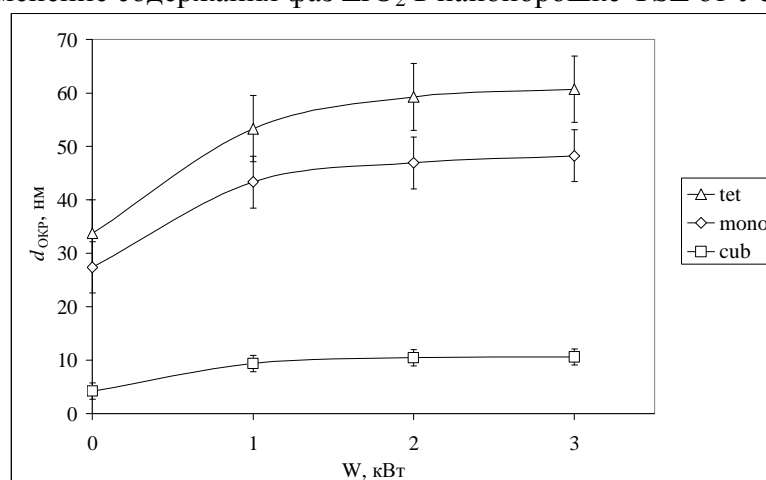


Рис. 3.3. Изменение размеров ОКР в фазах  $ZrO_2$  нанопорошке YSZ при УЗ-воздействии

Исследовано влияние *ультразвукового воздействия различной мощности* на состояние *кристаллитов в метастабильных частицах свободно насыпанных и уплотненных* нанопорошков оксидов циркония и алюминия.

Исследовались нанопорошки оксидов циркония и алюминия, изготовленные методом плазмохимического синтеза:  $ZrO_2-3\%Y_2O_3$  и  $Al_2O_3$  марки УДПО и порошки оксида циркония, изготовленные методом распыления-сушки (фирма TOSOH):  $ZrO_2-8Y_2O_3$  (TZ-8Y) и  $ZrO_2-3\%Y_2O_3$  (TZ-3YS).

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

Исследования показали, что *разрушение агломератов* и гранул в нанопорошке  $ZrO_2$  (TZ-8Y) происходит при уровне мощности УЗВ *1 кВт и 3 кВт*. Изменение микронапряжений коррелирует с изменениями размеров частиц нанопорошка.

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

Изменение параметров кристаллической структуры нанопорошка в процессе его УЗ-компактирования отражается на процессах её формирования при спекании керамики. Исследования показали, что *фазовый состав и параметры кристаллической*

*структуры конструкционной керамики* на основе нанопорошка YSZ оказывает существенное влияние на её *прочностные характеристики*.

### 3.3. Особенности структуры наночастиц, активированных мощным ультразвуковым воздействием

Известны многочисленные наблюдения не однофазного состояния наночастиц, Однако, такие попытки объяснить особенности структуры *наночастиц* с классических позиций встречают значительные трудности.

Академиком В.Я. Шевченко в работах 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*. Сосуществование нескольких полиморфных модификаций в одной наночастице, имеющих когерентную «протяжённую» границу, характеризуется как *фундаментальная особенность наноструктурного состояния вещества*.

С целью экспериментального подтверждения такой модели были исследованы *нанокристаллические порошки YSZ, активированные мощным ультразвуком*.

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

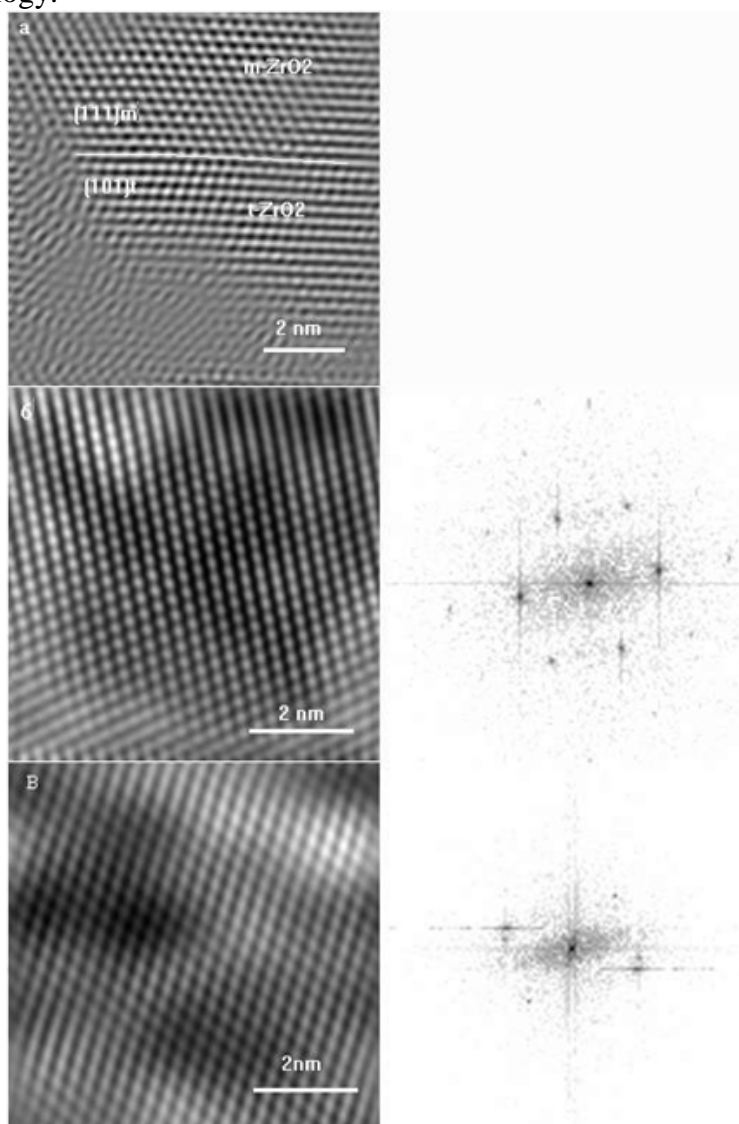


Рис. 3. 4 HRTEM-анализ наночастицы Z3: а) – область частицы, содержащая две различные пространственные структуры (*t*- и *m*-фаз  $ZrO_2$ ) с плавной границей раздела; б), в) – Фурье-преобразованные изображения и электронограммы для *t*- и *m*-

В эксперименте анализировались HRTEM-изображения не менее 50 наночастиц YSZ. Среди наночастиц образца Z3 были обнаружены такие частицы, в которых очевидно *проявляется сосуществование t- и m-фаз, не разделённых между собой определённой (резкой) межкристаллитной границей* (рис. 3. 4). Как следует из рис.3.4 между *t*- и *m*-фазами наблюдается *когерентная граница*, когда пространственный переход одной структуры в другую осуществляется в относительно протяжённой области даже в масштабе наночастицы. Такое сосуществование структур названо *«кентавром»*, где показано, что это особое наноразмерное состояние вещества, реализующееся в диапазоне размеров 1–100 нм.

*«Кентавры»  $ZrO_2$  состоят из фрагментов моноклинной и тетрагональной структур, стабильно сосуществующих в пределах отдельной наночастицы при отсутствии резко выраженных границ раздела*

Таким образом, прямым экспериментальным методом высокоразрешающей электронной микроскопии подтверждено существование *«структурного кентавра» в наночастице YSZ*. Определено ориентационное соотношение сопрягаемых фаз:  $(111)_m // (101)_t$ .

### 3.4 Воздействие ультразвука на распределение элементов в наночастицах

Методом рентгенофазовой электронной спектроскопии (РФЭС) был *исследован элементный состав* поверхности сколов циркониевой керамики, изготовленной из плазмохимического нанопорошка  $ZrO_2$ –5 мас.%  $Y_2O_3$ . Частицы порошка имели форму *поликристаллических пластин (чешуйчатая морфология)* со средним линейным размером *150 нм*; средний размер кристаллитов такой пластине был *23 нм*.

Согласно данным *электронно-зондового микроскопа*, порошок содержал *74,13% Zr, 18,16% O 4,28% Y, а также 3,43% примесного углерода*.

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

Анализ рентгеноэлектронных спектров свидетельствует, что на поверхности сколов керамик, *кроме основных компонентов, присутствуют углерод и кислород*. На поверхности образцов O–керамики углерод и кислород входят в состав углеводородов. Воздействие *ультразвука при прессовании приводит к их разрушению (дегидратации)* с образованием воды ( $E_{св}(O1s)=533$  эВ), графитоподобного углерода ( $E_{св}(C1s)=283$  эВ) и карбида циркония ( $E_{св}(C1s)=282$  эВ).

Соотношение концентраций *иттрия и циркония* (ат.%) немонотонно зависит от *режима изготовления керамики* (рис.3.5).

Содержание *Y* на поверхности сколов УЗ керамики вдвое больше, чем в исходном порошке и прессовках (рис. 3.5). Это может быть вызвано *УЗ активацией* состояния *иттрия в твердом растворе диоксида циркония* при прессовании порошка, что приводит к *интесификации высокотемпературной диффузии иттрия из объема зерна на поверхность в процессе спекания*.

При содержании иттрия *менее 3 ат. %* наблюдается образование гидроксида циркония ( $E_{св}=184,3$  эВ). При большей концентрации иттрия в спектрах *Zr3d* не наблюдается составляющих, соответствующих гидроксиду.

Размер зерна *коррелировал* с концентрацией *иттрия*: ее повышение соответствовало уменьшению размера зерна (рис. 3.5). Возможной причиной этого может быть

формирование на границах зерна гидроксида иттрия, который, по мнению авторов, может ограничивать рост зерна при кристаллизации.

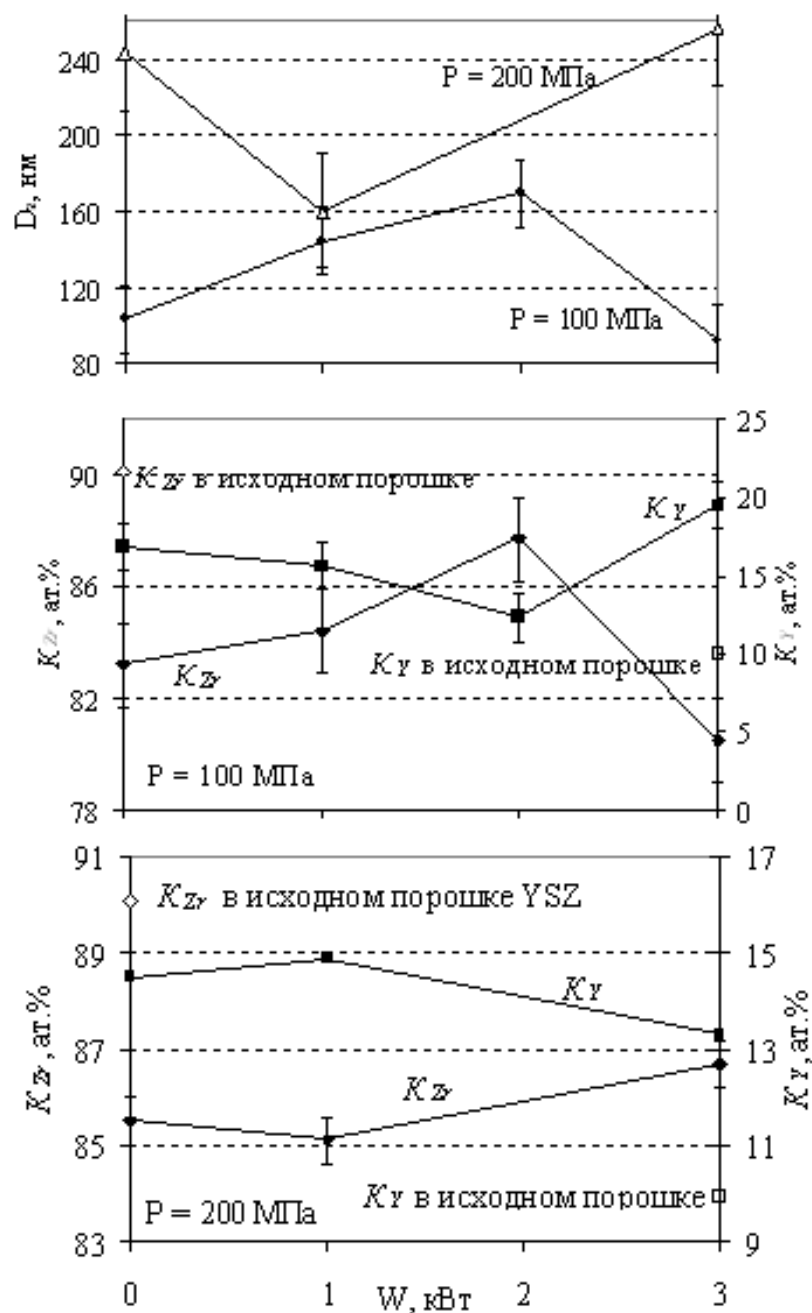


Рис. 3.5 Корреляция между средним размером зёрен в нанокерамике Y-TЦП ( $t=0,12$ ;  $P=100$  и  $200$  МПа;  $T_{сип}=1650^{\circ}\text{C}$ ) по данным АСМ (а) и относительными концентрациями иттрия и циркония ( $K_Y$ ,  $K_{Zr}$ ) на поверхности скола образцов по данным РФЭС (б – для  $P=100$  МПа; в – для  $P=200$  МПа)

На рис. 3.6 представлены результаты *электронно-зондового элементного микроанализа* поверхности исследуемых образцов циркониевой керамики спеченной в вакууме после статического и УЗ-компактирования прессовок, проведенного на установке ЕРМА-1400 (Shimadzu Inc.).

Анализ этих результатов показывает, что *элементный состав приповерхностных слоев керамических образцов имеет определенную зависимость от условий компактирования прессовок*. Так, заметно изменяется концентрация углерода: она *наибольшая* в образцах «У<sub>узв</sub>=25В» и *наименьшая* в «У<sub>узв</sub>=50В».

Концентрация *кислорода* в образцах «У<sub>узв</sub>=25В», напротив, *наименьшая*, что

позволяет утверждать, что *углерод входит в состав органических углеводородных примесей образцов, а не в сорбированные молекулы CO<sub>2</sub>.*

В приповерхностных слоях УЗ-керамики *уменьшается концентрация железа и возрастает содержание иттрия по отношению к О-керамике.*

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

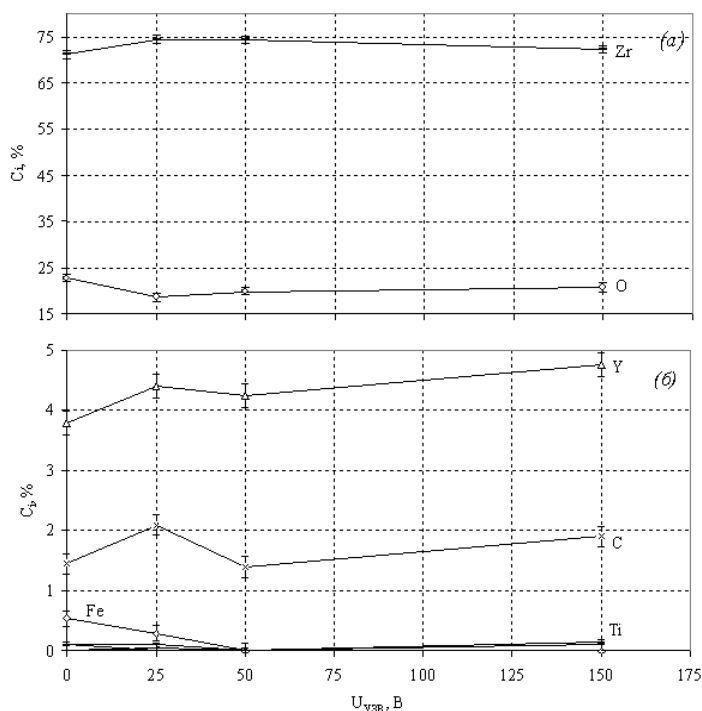


Рис.3 . 6. Содержание основных и примесных элементов  $C_i$  в приповерхностных слоях образцов циркониевой УЗ-керамики, спечённой в вакууме (по данным электронно-зондового микроанализа)

При спекании это приводит к изменениям *коэффициентов диффузии примесных и основных элементов*, а в результате к *сегрегации* некоторых элементов на поверхности (например, *углерода* на поверхности УЗ-керамики, прессовавшейся при  $U_{uzv}=25B$ ), либо наоборот, к *более равномерному* их распределению в объеме керамики (железо не наблюдается на поверхности УЗ-образцов, прессовавшихся при  $U_{uzv}=50B$  и  $U_{uzv}=150B$ ).

Соответственно, в приповерхностных слоях *изменяется и концентрация основных элементов – циркония, кислорода, иттрия*. Следует учитывать, что кислород может входить в состав оксидов или гидроксидов примесных элементов (железа, титана, алюминия, кальция) и реально мигрировать в таком состоянии по объему и на поверхности образцов.

*Менее вероятно влияние УЗ-воздействия при компактировании прессовок на диффузию циркония в процессе спекания керамики, поскольку его концентрация как основного элемента шихты практически постоянна во всем объеме.*





## ЛЕКЦИЯ №4

**Влияние ультразвукового воздействия при компактировании порошков на свойства спеченных керамик.**

### 4.1. Разработка метода сухого компактирования нанопорошков.

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

Для решения указанных проблем разработан метод *сухого (без применения пластификаторов) компактирования нанопорошков различных керамических составов, основанный на УЗ воздействии различной мощности на порошок в процессе его одноосного прессования.*

В зависимости от *амплитуды УЗВ и давления статической подпрессовки* возможно *равномерное уплотнение* порошкового тела, когда колебательное смещение частиц *не превышает их размер*, а также *уменьшается межчастичное и пристенное трение.*

Установлено, что УЗВ *структурирует* порошковое тело, переводя его из среды, состоящей из дискретных частиц, *в колеблющийся континуум*, имеющий более высокий *модуль объемной упругости.*

Уплотнение нанопорошка под действием УЗ колебаний оптимальной интенсивности более эффективно, чем в случае статического прессования в следствие *снижения межчастичного и пристенного трения*, а также, что сухое прессование нанопорошков под действием мощного ультразвука *способствует формированию наноструктуры при спекании* керамики с максимумом распределения зерен и субзерен *50–100 нм.*

Была 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 подвели УЗК от магнитострикционного преобразователя, а вдоль вертикальной оси прикладывалось статическое давление прессования  $P$  (рис. 4.1).

Исследовались особенности процесса компактирования нанопорошков под действием *мощного ультразвука.*

*УЗ-колебания* подводят к прессовке (б) через матрицу-волновод (1) от двух магнитострикционных преобразователей ПМС-15 (2). Частота *УЗ-колебаний определяется собственной резонансной частотой всей акустической системы* и в зависимости от геометрии матрицы находится в интервале 20–24 кГц.

*Амплитуду* колебаний внутренней стенки матрицы в пределах от 2 до 20 мкм задавали выходным напряжением  $U_{УЗВ}$  УЗ-генератора УЗГ-6,3 (3).

Одновременно с УЗ-воздействием пуансонами (4) проводилось *прессование* давлением  $P$  от гидравлического пресса WK-18 (5), имеющего максимальное усилие 1000 кН. *Мощность и амплитуда УЗ-колебаний*, воздействующих на порошок, задавалась электрической мощностью  $W$  УЗ-генератора.

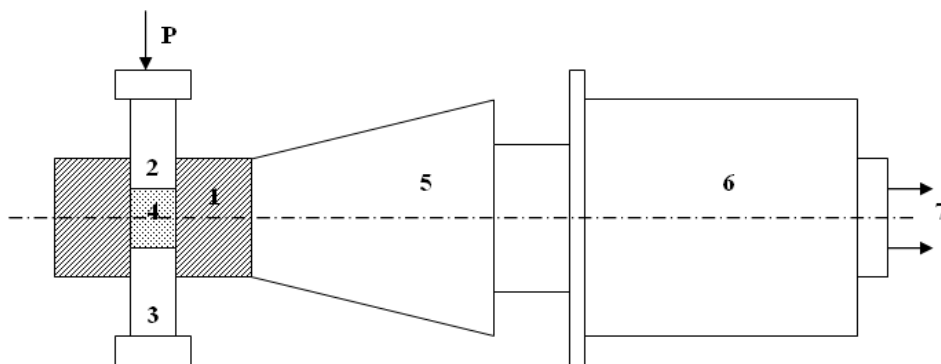


Рис. 4.1 Ультразвуковая пресс-форма с радиальным подведением колебаний: 1 – матрица, 2 – пуансон, 3 – пята, 4 – прессуемый порошок, 5 – экспоненциальный УЗ-концентратор; 6 – магнитострикционный преобразователь, 7 – подсоединение УЗ-генератора.

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

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

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

Сухой порошок формовался в таблетки диаметром 10 мм как *обычным статическим одноосным прессованием под давлением до 600 МПа*, так и при одновременном УЗ-воздействии. УЗВ осуществлялось в пресс-форме (рис. 4.1) состоящей из *матрицы (1) с пуансонами (2, 3), заполненной порошком (4)*.

Ультразвук подводился к пресс-форме через катеноидальный *УЗ-концентратор (5)* от *магнитостриктора ПМС-15* с резонансной частотой **21 кГц (6)**, соединённого с УЗ-генератором УЗГ-6.3 (7).

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

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

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

В результате экспериментальных исследований *установлено коррелирующее поведение  $\rho_p$ ,  $H_V$ ,  $\rho K_{Ic}$  спечённых образцов в зависимости от  $U_{УЗВ}$  и  $\tau$  с оптимумом при  $U_{УЗВ}=50$  В и  $\tau=10$  мин*

Микрофотографии СЭМ образцов, спеченных после обычного прессования показывают *бóльшие размеры зёрен*, чем в керамике после УЗ-прессования. Это подтверждают соответствующие гистограммы распределения зёрен по размерам (рис. 4.2 а–г, 4.3).

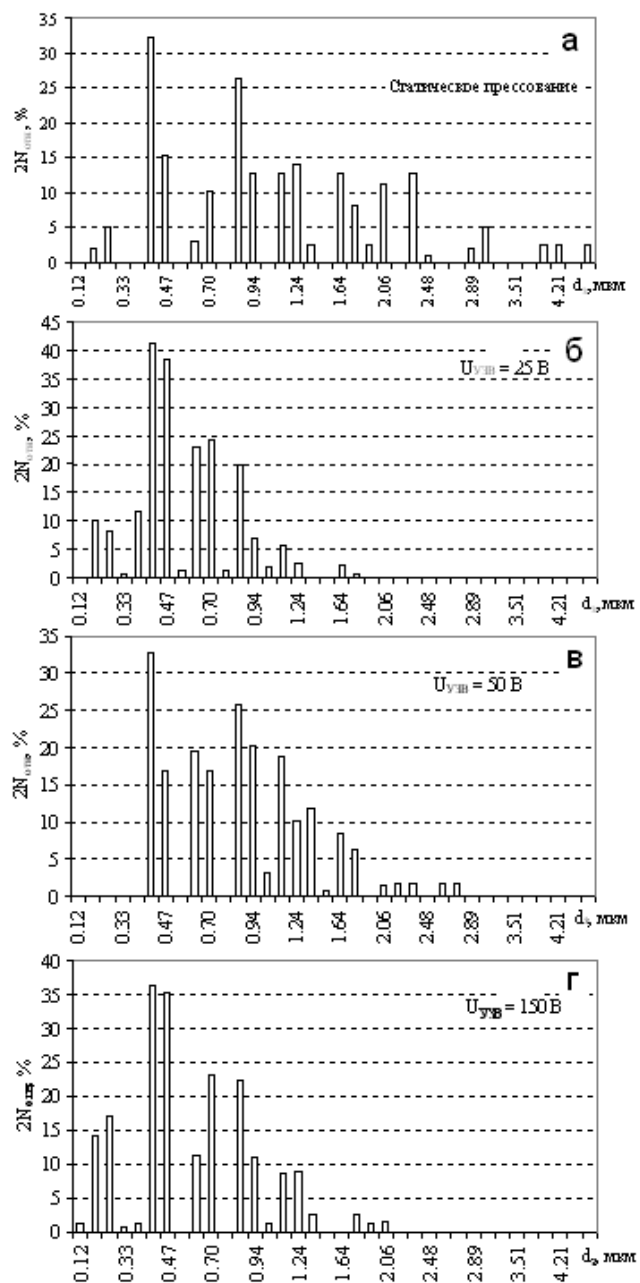


Рис. 4.2. Гистограммы распределения зёрен по размерам в образцах керамики

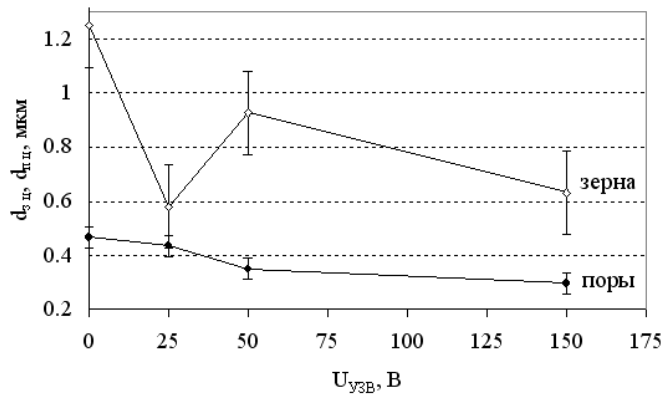


Рис. 4.3. Средние значения зёрен и пор в образцах керамики, спечённой после обычного и УЗ-прессования

В результате экспериментальных исследований установлено коррелирующее поведение  $\rho_p$ ,  $H_v$ ,  $\rho K_{Ic}$  (рис. 3.17а,б,в,г), спечённых образцов в зависимости от  $U_{УЗВ}$  и  $\tau$  с оптимумом при  $U_{УЗВ}=50$  В и  $\tau=10$  мин.

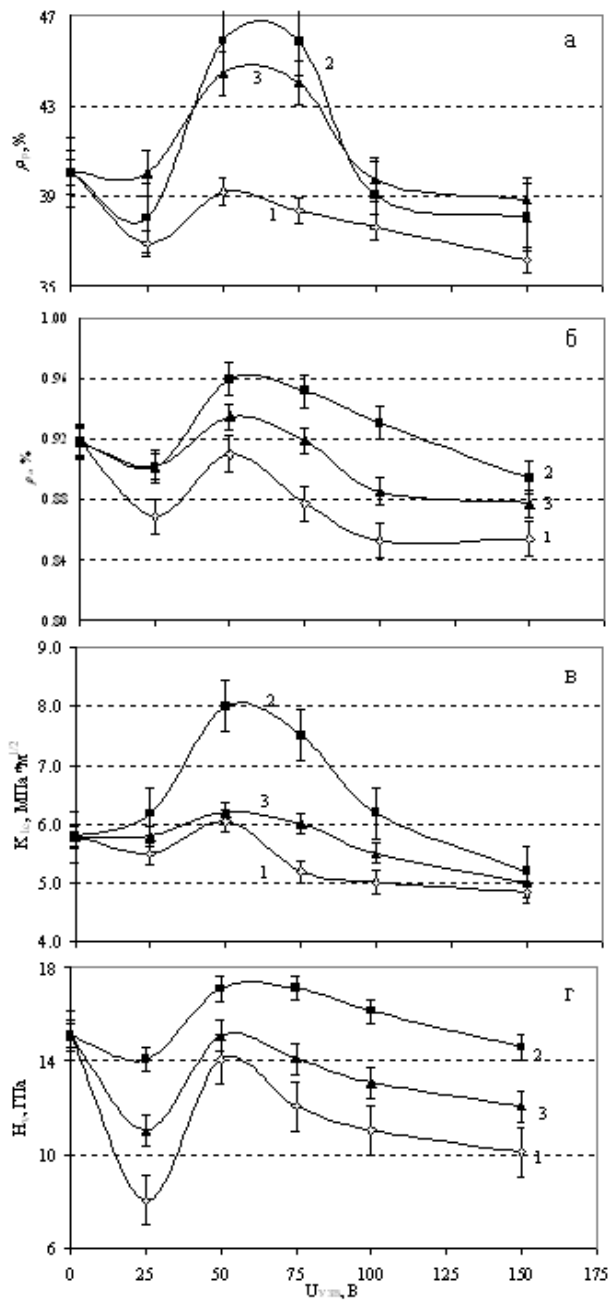


Рис.4.4. Относительная плотность прессовок (а), керамики (б), микротвёрдость (в), трещиностойкость (г) циркониевой керамики в зависимости от интенсивности УЗ-воздействия при прессовании. Длительность УЗ-воздействия:  $\tau=2$  мин (1);  $\tau=10$  мин (2);  $\tau=40$  мин (3)

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

На рисунке 4.5 представлена зависимость *микротвёрдости образцов*  $H_v$  от параметров прессования нанопорошка YSZ ( $W_+=0-3$  кВт при  $P=744$  МПа).

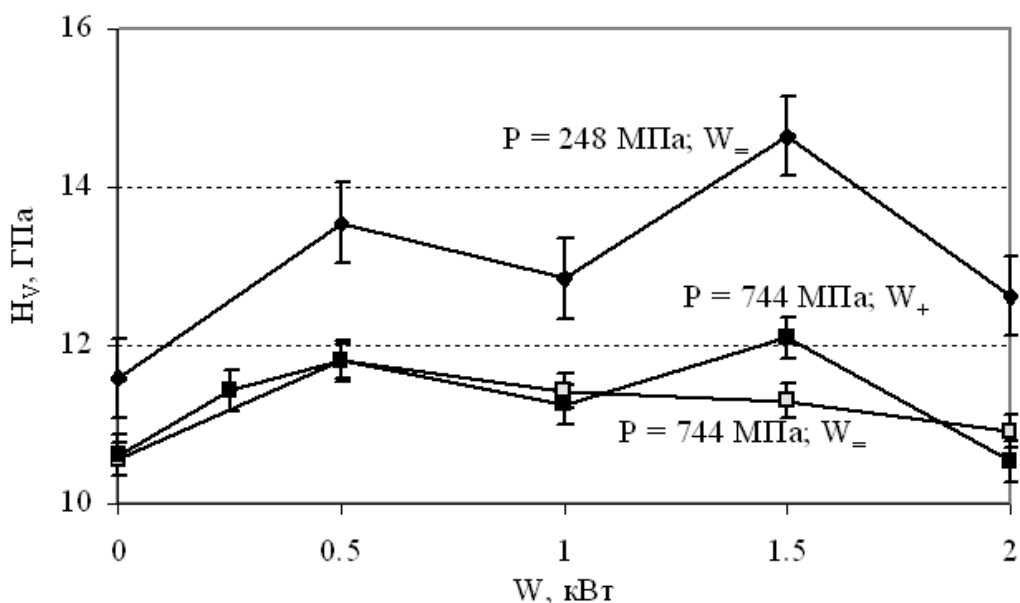


Рис. 4.5 Микротвёрдость Y-ТЦП нанокерамики ( $t=0,6$ ), спечённой из прессовок, компактировавшихся под воздействием радиально- и продольно-подведённых УЗ-колебаний (соответственно,  $W_+$  и  $W_-$ ). Нагрузка индентирования  $F=3Н$

**Максимальная плотность** керамики в диапазоне  $W_+=0,5-1,5$  кВт *коррелирует* с  $H_{vmax}=12,1$  ГПа при  $W_+=1,5$  кВт (рис. 4.3).

**Минимальные** значения этих параметров наблюдались для образцов, спрессованных без УЗК ( $W=0$  кВт) и при высоких уровнях УЗК ( $W=2-3$  кВт).

На рис 4.6. представлены зависимости **критического коэффициента интенсивности напряжений (ударной вязкости)  $K_{Ic}$**  от нагрузки индентирования  $F$ . Расчеты проводились *по формулам Ниахары и Эванса*.

Из анализа зависимостей (рис. 4.6) следует, что в образцах исследуемой керамики **максимальное значение коэффициента интенсивности напряжений  $K_{Ic} \approx 17$  МПа** (по модели Эванса) наблюдалось в случае УЗ-прессования образцов *при  $W_+=1$  кВт*.

На рисунках 4.4–4.7 представлены зависимости механических свойств керамики Y-ЦТП ( $t=0,12$ ), спечённой в воздушной атмосфере при температурах 1650 и 1690 °С: **микротвёрдость, трещиностойкость, изгибная прочность**.

Эти зависимости указывают на то, что с **ростом давления прессования и температуры спекания** прочностные характеристики О-керамики с малым фактором формы  $t=0,12$  *имеют тенденцию к возрастанию*.

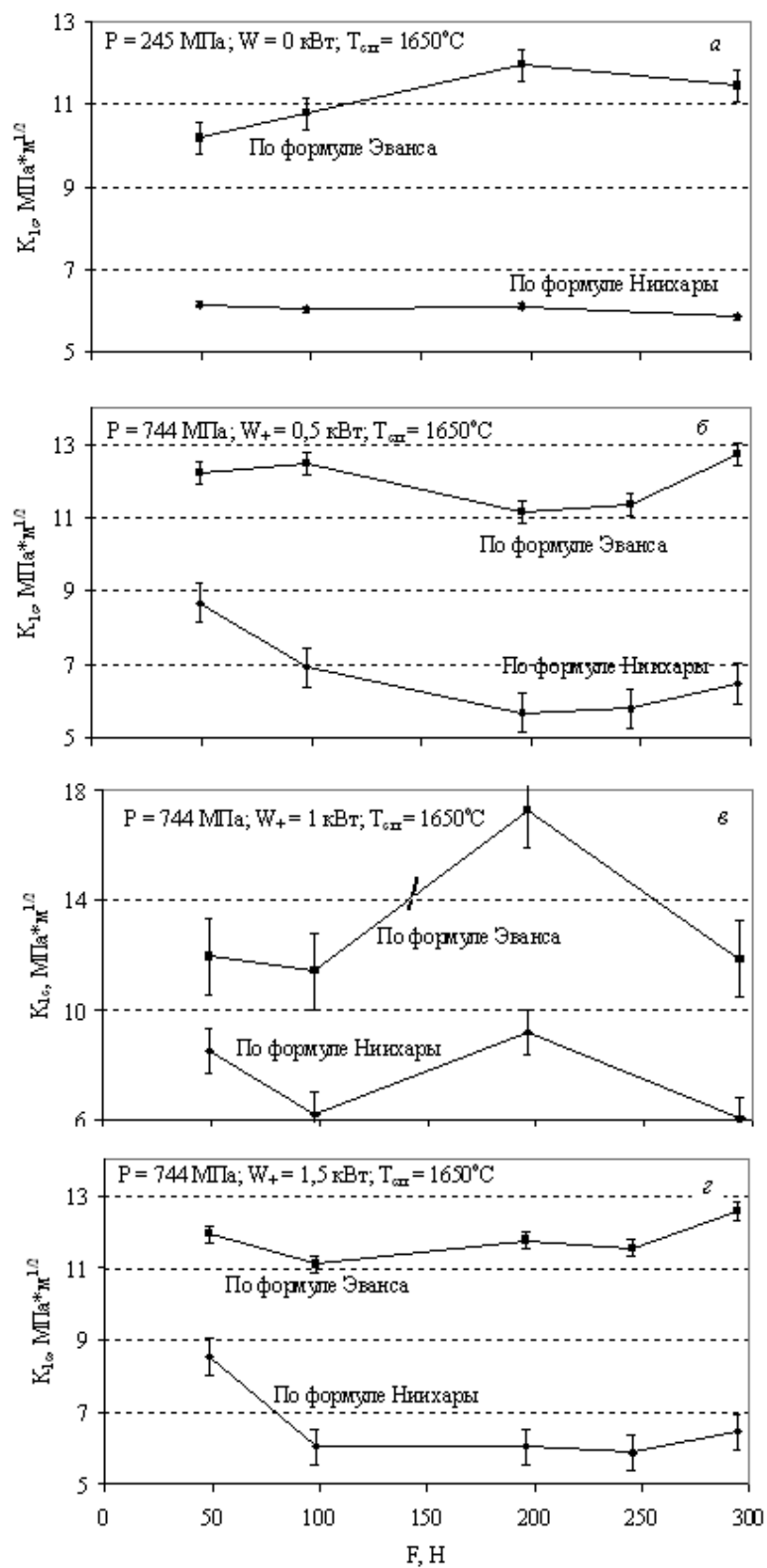


Рис. 4.6 Ударная вязкость О-керамики (а) У-ТЦП  $t=0,6$ ; УЗ-керамики,  $W_+=0,5 \text{ кВт}$  (б);  $1 \text{ кВт}$  (в);  $1,5 \text{ кВт}$  (з)

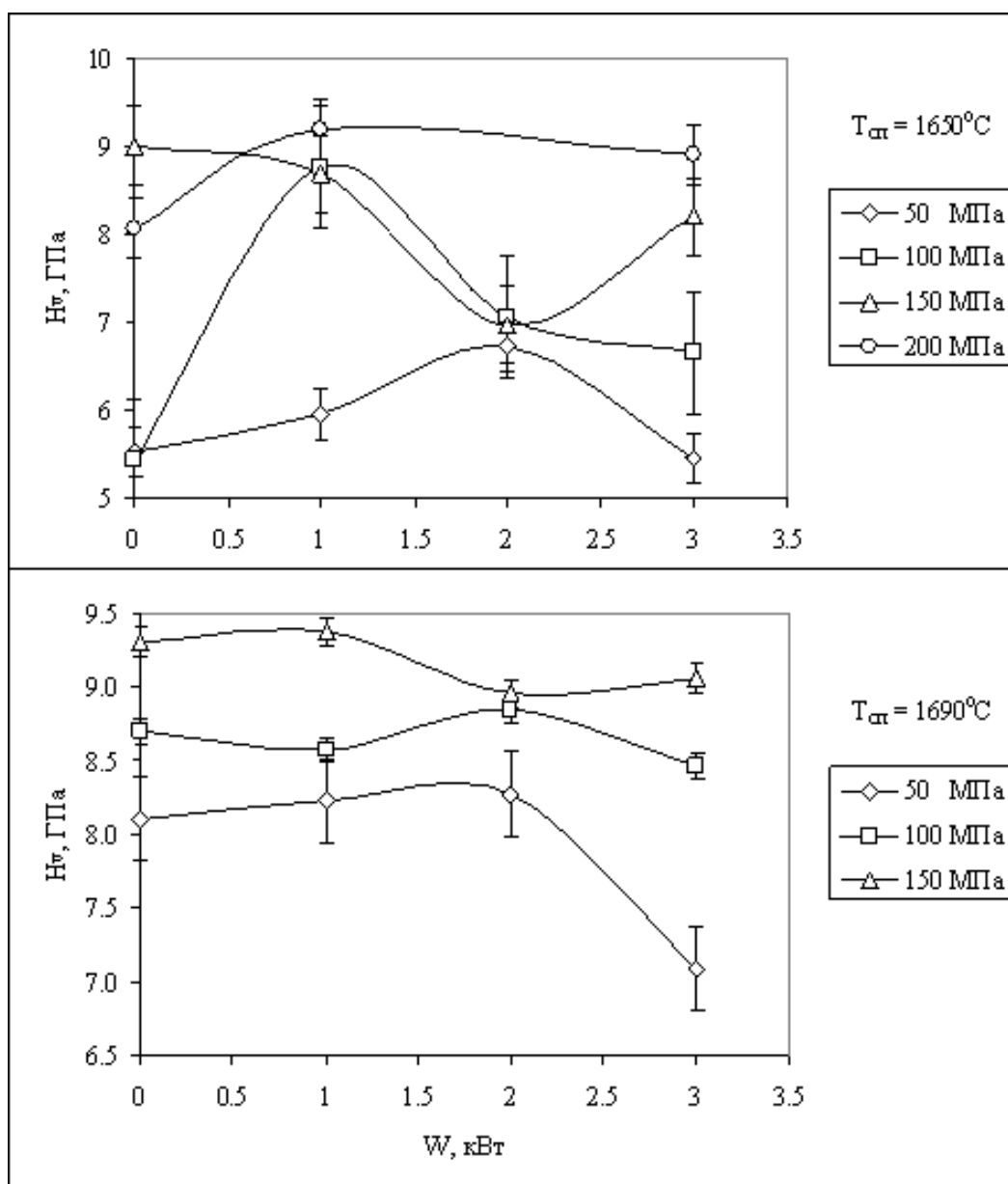


Рис.4.7 Микротвёрдость Y-ЦТП керамики с  $t=0,12$ , спечённой в воздушной среде при  $1650^{\circ}\text{C}$  (а) и  $1690^{\circ}\text{C}$  (б)

Влияние УЗВ при прессовании нанопорошков YSZ на **прочностные свойства спекаемой керамики носит немонотонный характер**, что связано с **квазирезонансными эффектами** при УЗ-компактировании.

Возможно как **улучшение, так и ухудшение механических** свойств керамики Y-ТЦП. **Оптимизацией режимов ультразвукового компактирования (мощность УЗВ, давление прессования) и температуры спекания возможно достичь наибольших прочностных свойств керамических образцов по отношению к параметрам О-керамики.**

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



#### 4.4. Оптическая $\text{Nd}^{3+}\text{Y}_2\text{O}_3$ керамика из нанопорошков, спрессованных статическим давлением с ультразвуковым воздействием.

Впервые о создании лазерной керамики из  $\text{Nd}^{3+}\text{Y}_2\text{O}_3$ , т.е. керамики очень высокого качества, и получении в ней эффективной генерации лазерного излучения, сообщается в 1995 году и были сформулированы требования, выполнение которых необходимо для синтеза оптических керамик высокого качества: *использование материалов кубической сингонии, обеспечение межкристаллитных границ на уровне  $\sim 1$  нм, содержание пор и включений в керамике должно быть  $\leq 1-10$  млн<sup>-1</sup>.*

В последние годы значительное внимание уделяется исследованиям, направленным на создания оптической керамики с *использованием нанотехнологий*.

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

Для сравнения прессовались компакты сухих нанопорошков (без пластификаторов) как *обычным одноосным статическим прессованием (без УЗВ)*, так и *под воздействием УЗ колебаний*. Значения давления прессования составляли **240, 480, и 720 МПа**

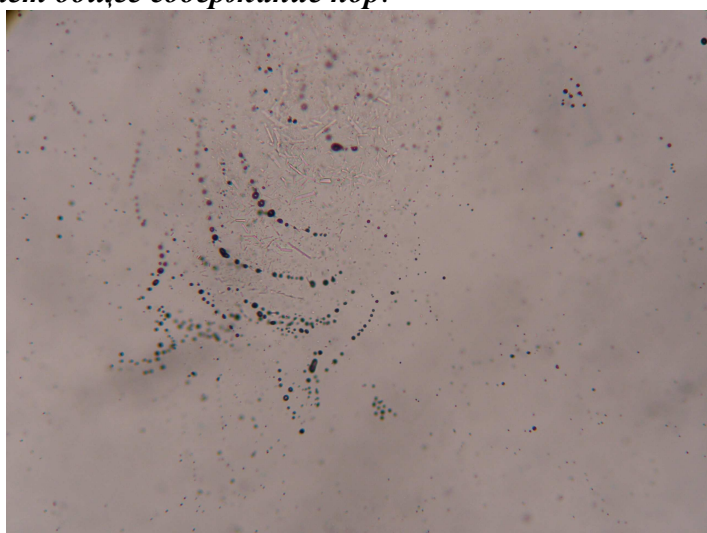
Для сравнения оптических свойств керамических образцов были отобраны 3 образца, характеристики которых отражены в таблице 4.1.

Таблица 4.1

Характеристики образцов прозрачной керамики.

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

Установлено, что *воздействие ультразвука в процессе компактирования снижает общее содержание пор*.



а)

Для образца 3 (скомпактированного при  $P=480$  МПа с УЗВ  $W=3$  кВт) объемное содержание пор составляет  $0,94 \cdot 10^{-2} \%$ . Кроме того, УЗ воздействие приводит к более

*равномерному их распределению в образце* (рис. 4.8). Видимо, возникшие при этом акустические течения в некоторых участках образца определенным образом упорядочивают поры.

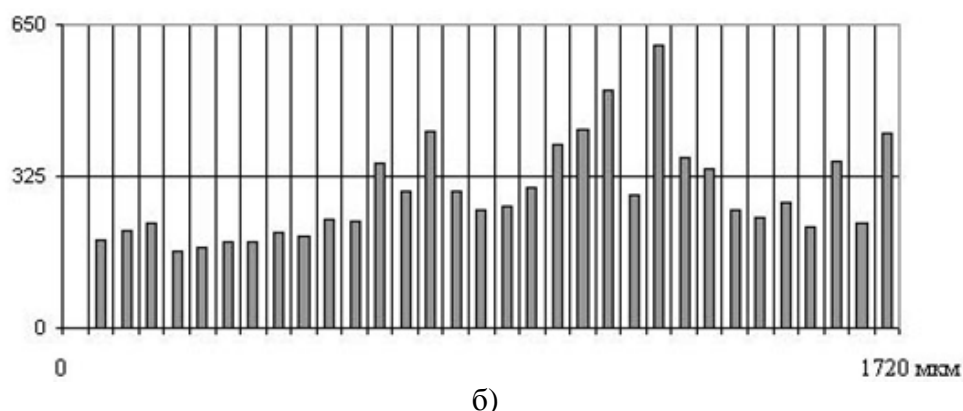


Рис. 4.8. Результаты анализа образца 3: *а*) – фотография образца (размер картинки 430x570 мкм); *б*) – распределение количества пор по глубине образца

Выполнен начальный цикл экспериментов по синтезу оптических керамик из  $\text{Nd}^{3+}\text{Y}_2\text{O}_3$  с использованием ультразвукового воздействия при одноосном статическом прессовании нанопорошков, показывающий, что применение УЗ в процессе прессования сухих нанопорошков позволяет *более чем в три раза снизить коэффициент ослабления по сравнению с образцами, прессовавшимися без УЗВ.*

Приготовлены образцы, обладающие пропусканием излучения на длине волны  $1.06\text{мкм}$   $\sim 50\%$  и коэффициентом ослабления  $2.53\text{см}^{-1}$ .

Найдено, что *уменьшение давления* прессования нанопорошков от  $480$  до  $240\text{МПа}$  при *одинаковой мощности УЗ-воздействия* также ведет к снижению коэффициента ослабления излучения от  $2.57\text{см}^{-1}$  до  $2.53\text{см}^{-1}$ . Ослабление излучения *связывается с наличием в образцах центров рассеяния: пор и включений с объемным содержанием  $\sim 10^{-2}$  и  $10^{-3}$  объемных.% соответственно, а также дефектов прессования, которым принадлежит доминирующая роль в этом процессе.*

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

Результаты исследований указывают на перспективность применения УЗ-прессования нанопорошков для приготовления оптически прозрачных керамик большого объема, поскольку обнаруженные в образцах дефекты устраняются выбором условий и оптимизацией.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы – состояние разработок и перспективы // Перспективные материалы. – 2001. – №6. – С. 5 – 11.
2. Нанотехнология в ближайшем десятилетии. Прогноз направления исследований / Под ред. М.К. Роко, Р.С.Уильямса и П.Аливисатоса. Пер. с англ. – М.: Мир, 2002. – 292 с.
3. Гусев А.И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. – Екатеринбург: ИХТТ УрО РАН, 1998. – 199 с.
4. Хасанов О.Л., Похолков Ю.П., Соколов В.М. и др. Ультразвуковое компактирование циркониевой керамики из ультрадисперсных порошков // Стекло и керамика.– 1995.– №7.– С.15 – 18.
5. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure.// Acta mater., 2000. V.48. P.1-29.
6. Алымов М.И. Механические свойства нанокристаллических материалов. – М.: МИФИ, 2004. – 32 с
7. Абрамов О.В. Воздействие мощного ультразвука на жидкие и твердые металлы.– М.: Наука, 2000. – 297
8. Базелюк Г.Я., Рябошапка К.П. Рентгенодифракционные исследования параметров дислокационной структуры алюминия // Металлофизика.– 2003.– Т.25.– №2.– С.243-256.
9. Шевченко, В.Я.Хасанов О.Л., Юрьев Г.С., Похолков Ю.П. Наблюдение особенностей структуры ультрадисперсного состояния диоксида циркония методом дифракции синхротронного излучения // Доклады Академии наук. – 2001. – Т.377. – № 6. – С. 797 - 799.
10. Попов В.В., Петрунин В.Ф., Хасанов О.Л., Двиллис Э.С. Исследование закономерностей прессования нанокристаллических порошков  $ZrO_2$  под ультразвуковым воздействием // Огнеупоры и техническая керамика.– 200.– №11.– С. 17 – 23.