

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
Глава 1. Консолидированные наноструктурные материалы ...	11
1.1. Особенности свойств объемных наноструктурных материалов и роль границ зерен в их определении	11
1.2. Условия формирования наноструктуры материала	23
1.3. Интенсивная пластическая деформация	27
1.4. Агломераты наночастиц	31
1.5. Основные методы получения нанопорошков	33
1.6. Микро- и макроструктура порошкового компакта	38
1.7. Трение в порошковом компакте	43
1.8. Градиенты плотности в порошковых компактах	45
1.9. Конструкционные наноматериалы	47
1.10. Функциональная керамика	49
Глава 2. Порошковые технологии компактирования материалов	59
2.1. Холодное статическое прессование в закрытых пресс-формах ...	66
2.2. Горячее прессование	67
2.3. Изостатическое и квазиизостатическое прессование	69
2.4. Формование литьем	70
2.5. Динамические, высокоэнергетические и импульсные методы прессования	71
2.6. Ультразвуковое квазирезонансное прессование	75
2.7. Технологии послойно-селективного формирования объемных наноматериалов	85
2.8. Спекание в плазме искрового разряда	88
Глава 3. Характеристики компактирования порошков	92
3.1. Оценка этапов и граничных условий процесса уплотнения порошков	92
3.2. Распределение давления вдоль оси прессования	95
3.3. Оптимизация уравнения прессования	97
3.4. Кривые уплотнения и упругие свойства порошкового тела	111
3.5. Зависимость параметров прессовки от ее упругих свойств	118
3.6. Параметры межчастичных связей	125
3.7. Оптимизация внешнего воздействия	131

Глава 4. Коллекторный способ прессования	139
4.1. Конструктивное решение	139
4.2. Аналитическое описание	144
4.3. Техническая реализация. Коллекторные пресс-формы	148
4.4. Практическое применение коллекторного способа прессования	156
4.5. Моделирование процессов деформации порошкового тела	162
Глава 5. Особенности УЗ-воздействия на твердофазные и порошковые системы	165
5.1. Влияние УЗ-воздействия на дислокационную структуру кристалла	165
5.2. Механизм разрушения хрупких и пластичных материалов при УЗ-воздействии	168
5.3. Акустопластический эффект при пластической деформации с наложением УЗ-колебаний	172
5.4. Влияние кавитационного УЗ-воздействия на диспергирование порошковых материалов	176
Глава 6. Физические эффекты УЗ-компактирования керамических порошков	181
6.1. Распространение ультразвука в нанопорошковой среде	181
6.2. Изменение акустических характеристик в компактируемом нанопорошке	185
6.3. Механизмы мощного УЗ-воздействия на компактируемый порошок	189
6.4. Влияние ориентации колебательного смещения относительно оси прессования на плотность прессовок	195
6.5. Влияние УЗ-воздействия на качество прессовки	197
6.6. Влияние УЗ-воздействия на параметры уплотнения и межчастичные связи	207
6.7. Влияние УЗ-воздействия на плотность и усадку спеченной керамики	216
6.8. Влияние УЗ-воздействия на порораспределение и зернистость спеченной керамики	223
6.9. Влияние УЗ-воздействия на параметры кристаллической структуры и прочностные свойства конструкционной керамики	229
Заключение	248
Литература	250
Список сокращений	269

ВВЕДЕНИЕ

Термин *нанотехнология* впервые появился в научной литературе в 1974 г. в работе Н. Танигучи [1]. В самом общем смысле под этим термином подразумевают процесс создания и использования материалов, устройств и технических систем, работа которых определяется наноструктурой, т. е. ее упорядоченными фрагментами размером от 1 до 100 нм. Важнейшим предметом исследования в данном случае являются *наноматериалы* — материалы, особенности свойств которых обусловлены упорядоченной структурой их фрагментов размером от 1 до 100 нм.

Концепция наноструктуры твердого тела была предложена Г. Глейтером [2, 3]. Им же был практически реализован способ получения компактных материалов с зернами (кристаллитами) нанометрового размера. Начиная с этого времени компактные и дисперсные материалы, состоящие из наночастиц, стали называть нанокристаллическими [4].

В настоящее время применяется следующая классификация порошков: грубодисперсные (200–1000 мкм), среднедисперсные (10–200 мкм), тонкодисперсные (0,1–10 мкм) и ультрадисперсные, или нанокристаллические (до 100 нм). В силу уникальности строения и свойств порошки нанометровых размеров выделяют в отдельный класс материалов и называют *ультрадисперсными*, или *нанокристаллическими порошками* (нанопорошками) [5, 6].

Первой страной, где стали использовать и применять на практике наноматериалы, является Россия. Еще в 1950-е гг. на предприятиях нашей страны начали получать ультрадисперсные порошки металлов с размерами частиц около 100 нм, которые применялись для изготовления высокопористых мембран, используемых в диффузном методе разделения изотопов урана [7]. К началу 1990-х гг. были разработаны около 20 технологий получения ультрадисперсных наноматериалов, выявлены основные особенности их структуры и свойств, а также найдены способы практического применения этих материалов в экономических интересах страны.

Обзоры современного состояния в области разработки наноматериалов встречаются во многих монографиях и статьях, среди кото-

рых назовем отечественные работы: Алферов Ж. И. [8], Третьяков Ю. Д. [1, 9], Шевченко В. Я. [10, 11], Гусев А. И. [4], Губин С. П. [12], Андриевский Р. А. [13], Валиев Р. З. [14], Суздалев И. П. [15], Мелихов И. В. [16] и др.

Все наноматериалы Г. Глейтер [2] предлагает разделить на три основных класса:

- наночастицы;
- нанослои, пленки, приповерхностные структуры;
- объемные наноструктуры.

Также существует более широкая классификация наноматериалов [8]:

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

Согласно рекомендациям 7-й Международной конференции по нанотехнологиям (Висбаден, 2004), выделяют следующие типы наноматериалов [9]:

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

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

рами, причем их линейные размеры могут значительно превышать 100 нм [9].

На развитие научных исследований и разработок в области наноматериалов и нанотехнологий в настоящее время отводится много сил и средств. Например, разработана федеральная целевая программа «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 гг.». В рамках этой программы по приоритетному направлению «Индустрия наносистем и материалы» будут осуществляться научно-исследовательские и опытно-конструкторские работы в области нанотехнологий и наноматериалов [17].

На круглом столе Сибирского отделения РАН «Нанотехнологии, наноматериалы и наноэлектроника» 17 июня 2007 г. академик А. Ф. Андреев предложил ввести уровни сложности объектов нанотехнологий — от наноструктурированных порошков до веществ с принципиально новыми квантовыми свойствами (квантовые жидкости, точки, проволоки и ямы, а также элементы или устройства спинтроники и т. д.). Было отмечено, что основным продуктом нанотехнологий в России являются нанопорошки. Нанопорошки уже давно присутствуют на рынке наукоемкой продукции, они и сейчас остаются в центре внимания. Более того, именно с их применением в производстве в первую очередь связывают возможность качественного скачка в потребительских свойствах готовой продукции. Нанопорошки — одно из первых направлений нанотехнологии, широко входящих в жизнь общества [18].

Согласно сложившейся в развитых странах практике, по тем или иным проблемам (политическим, экологическим, научно-техническим и т. п.) принято публиковать так называемые «цветные» книги. Яркими примерами являются Красные книги (об исчезающих видах растительного или животного мира), Зеленые книги (об экологической безопасности) и т. д.

Белые книги, как правило, публикуются в тех случаях, когда надо беспристрастно и объективно изложить ситуацию в научно-технической проблеме. Соответствующая книга по нанотехнологиям подготовлена по итогам 1-го Всероссийского совещания ученых, инженеров и производителей в области нанотехнологий [19].

При содействии ЮНЕСКО в ряде стран (в 2009 г. — в России) выпущена энциклопедия «Нанонаука и нанотехнологии» в серии «Энциклопедии систем жизнеобеспечения» [20]. В работе над этой энциклопедией принимали активное участие крупнейшие зарубеж-

ные и российские ученые. В ней прослеживается междисциплинарный подход к проблемам нанотехнологии, а также отражены основные достижения в области нанотехнологий и рассмотрены вопросы получения и применения нанопорошков.

Имеются два пути использования ультрадисперсных материалов: в виде полученного в производстве порошка или в форме компактов — изделий. Порошки применяются как модификаторы литых сплавов, как наполнители композитов, пластмасс, резины, в качестве компонентов различных покрытий, полировочных коллоидных паст и др. [5].

Чтобы получить объемные изделия из ультрадисперсных порошковых материалов, часто требуется провести их компактирование. Наиболее освоены для этого технологии прессования в высоком вакууме, спекание под давлением, горячее изостатическое прессование и высокотемпературная газовая экструзия. В последние годы идут разработки новых технологий компактирования наноструктурных материалов. К их числу относят различные импульсные методы, включая ударно-волновой, например — путем взрыва, магнитно-импульсное и гидродинамическое прессование, а также прессование с наложением ультразвукового (УЗ) воздействия, электроимпульсное прессование. Но при компактировании возникает много проблем. Одна из них — сохранение однородной нанокристаллической структуры объемного материала на протяжении всего технологического цикла его получения, т. е. обеспечение равномерной плотности на стадии консолидации нанопорошков и предотвращение рекристаллизации и образования крупных пор на стадии высокотемпературной обработки. Это требует подавления при спекании массопереноса из-за термоупругого последствия, зональной обособленности (зон разной плотности), объемной усадки (мест разной межзеренной плотности) и преодоления большого межзеренного трения при прессовании. При компактировании нанокристаллических порошков в конкретные изделия необходимо учитывать их специфические свойства: значительную удельную поверхность и избыточную поверхностную энергию [5].

Тема компактирования и консолидации наноструктурных материалов рассмотрена в вышеперечисленных обзорах, учебниках и учебных пособиях. В настоящей книге упор сделан на проблемы и достижения в области компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий при прессовании с наложением УЗ-воздействия.

Итак, цель предлагаемого учебника — ознакомить студентов, специализирующихся по направлению «Материаловедение и технология новых материалов», с методами компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий, уделив основное внимание способам компактирования с применением УЗ-воздействия.

В первой главе дана характеристика наноструктурных материалов, а также определена роль консолидированных наноструктурных материалов, а именно — конструкционной, функциональной и оптической прозрачной нанокерамики. Рассмотрены условия формирования наноструктуры, состояния зеренной составляющей и границ между кристаллами.

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

В третьей главе представлены методы определения параметров напряженно-деформированного состояния, упругих и реологических свойств порошкового тела в процессе его сухого одноосного компактирования с использованием безразмерной формы однопараметрического уравнения. Кроме того, дано обоснование применения модифицированного однопараметрического уравнения прессования в безразмерной форме.

В четвертой главе изложены принципы коллекторного способа прессования, реализация которого позволяет минимизировать перепады плотности по объему порошковой прессовки. Также здесь описаны конструкции коллекторных пресс-форм, предназначенных для производства порошковых изделий различной геометрической формы, разработанные и запатентованные авторами. Представлены экспериментальные данные и данные компьютерного моделирования процессов уплотнения порошков, подтверждающие эффективность коллекторного способа прессования.

В пятой главе рассмотрены особенности УЗ-воздействия на твердофазные системы, дислокационную структуру кристаллов, механизмы хрупкого и хрупко-пластичного разрушения материалов. Описан акустопластический эффект, возникающий в процессе пластической деформации материалов с наложением ультразвука.

В шестой главе проанализировано влияние физических эффектов, обусловленных УЗ-воздействием на компактированные материалы (компакты). Среди этих эффектов — прирост плотности прессовок, достижение равномерной плотности по всему объему изделий, разрушение агломератов, а также изменение фазового состава дефектной структуры и микроструктуры нанокерамики.

Нужно отметить, что каждая глава заслуживает отдельного и более подробного изучения, в зависимости от цели, которую ставит перед собой студент или преподаватель.

Глава 1

КОНСОЛИДИРОВАННЫЕ НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

В настоящее время во всем мире ведутся интенсивные исследования и разработки в области производства наноструктурных материалов, в том числе наноструктурных керамических порошков, предназначенных для производства изделий разного профиля.

Как следует из классификаций, приведенных во введении, консолидированная наноструктурная керамика представляет собой один из типов наноматериалов. *Консолидация* — процесс или совокупность процессов получения цельных и связанных твердых тел и изделий путем объединения входящих в их состав структурных элементов. Последними могут быть волокна, гранулы, порошки, вис커сы и т. д. Под этим термином понимают процессы не только в области порошковой металлургии (формование, прессование, спекание), но и другие. Таким образом, консолидация — это процесс, при котором главная объемная часть структурных элементов остается в твердом состоянии. К ней, например, относится процесс получения композиционных материалов методами, при которых меньшая объемная часть структурных элементов расплавляется или вводится в жидком виде [21].

1.1. Особенности свойств объемных наноструктурных материалов и роль границ зерен в их определении

Наноструктурные материалы обладают уникальными свойствами вследствие проявления специфических размерных эффектов, связанных с характерными масштабами протекания фундаментальных физико-химических процессов в структурных элементах, размеры которых составляют 1–100 нм (промежуточный диапазон размеров между атомно-молекулярными размерами и классическими кристаллами). Поэтому наносостояние рассматривают как особое переходное состояние вещества между микромиром и макромиром [10, 22, 23].

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

Образование наноструктур ведет к появлению своеобразных свойств, например к изменению постоянной решетки по сравнению той, которая есть у массивного твердого тела. В частности, установлено, что размер зерен является критичным для фазового состояния ряда полиморфных наноструктурных материалов (табл. 1.1) [24].

Среди механических свойств наноструктурных материалов надо отметить высокую твердость и высокую пластичность. Твердость представляет собой характеристику сопротивления материала пластической деформации при вдавливании в него более прочного тела. Твердость должна возрастать с уменьшением размеров зерен и кластеров. С другой стороны, при нанометровом размере большое значение имеет диффузионное скольжение нанокристаллитов, при котором скорость деформации значительно возрастает. Таким образом, прочностные свойства наноматериала определяются соотношением между пределом текучести и скоростью деформации. Еще одним фактором увеличения скорости деформации следует считать возрастание коэффициента диффузии при уменьшении размера кластера. До известного предела твердость наноструктурного материала может превышать твердость крупнозернистых материалов в несколько раз. Такие результаты, вероятно, являются следствием зависимости твердости от структуры границ зерен [15].

В последнее время ряд исследователей стали разделять такие понятия, как *изолированные наночастицы* и *нанокристаллические твердые вещества (материалы)*. В последнем случае в едином по составу материале была нарушена гомогенность, из-за чего появились области нанометрового размера, разделенные прослойками иной структуры и часто иного состава [12].

Понятие «изолированная частица» весьма абстрактно, поскольку практически невозможно получить наночастицу, которая не взаимо-

Таблица 1.1

**Критический размер зерен для структурных переходов
и изменений физических свойств наноматериалов [24]**

Материал	Критический размер зерна, нм	Наноструктура или свойство	Структура/свойство в массивном состоянии
BaTiO ₃	120	Кубическая	Тетрагональная
BaTiO ₃	120	Падение температуры Кюри	Постоянная температура Кюри
TiO ₂	50	Анализ	Рутил
Y ₂ O ₃	13	Моноклинная	Кубическая
ZrO ₂	8–26	Тетрагональная	Моноклинная
W и Ta	>12	Кубическая	Объемноцентриро- ванная кубическая

действовала бы с окружающей средой или соседними наночастицами [25].

Существуют различные виды нанокристаллических материалов (рис. 1.1). По геометрическому строению их можно разделить на нульмерные атомные кластеры и частицы, а также на одно- и двумерные мультислой, покрытия и объемные нанокристаллические материалы.

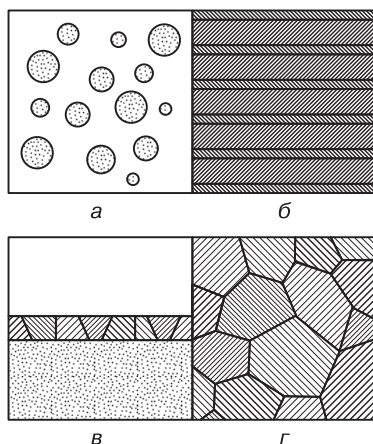


Рис. 1.1. Схематическое представление четырех типов наноструктурных материалов, различающихся следующей размерностью структурных единиц: *а* — атомные кластеры и частицы; *б* — мультислой; *в* — ультрамелкозернистые покрытия; *г* — объемные нанокристаллические материалы [13]

По мере того как размер зерен или частиц уменьшается, увеличивается доля атомов, оказывающихся на их границах или свободных поверхностях. Так, если размер структурных единиц составляет 6 нм, а толщина поверхностного слоя — 1 атом, то почти половина атомов будет находиться на поверхности. В связи с тем что доля поверхностных атомов в наноструктурных материалах составляет десятки процентов, в них ярко проявляются все особенности поверхностных состояний. В результате разделение свойств на объемные и поверхностные приобретает в некоторой степени условный характер. Развитая поверхность оказывает влияние как на решеточную, так и на электронную подсистемы.

Аномалии проявляются в поведении электронов, квазичастиц (фотонов, плазмонов, магнонов) и других элементарных возбуждений, которые влекут за собой изменения физических свойств наноструктурных систем, по сравнению с таковыми в массивных материалах.

По геометрическим и физическим параметрам положение атомов вблизи поверхности отличается от положения, занимаемого ими в массе кристалла.

Поведение наноструктурных материалов часто определяется процессами на границе частиц или зерен. Например, в наноструктурной керамике могут происходить заметные пластические деформации за счет скольжения по этим границам. Подобная деформация сильно противоречит хрупкому поведению, характерному для обычной керамики. Из-за большого числа границ и, следовательно, коротких диффузионных расстояний, пенометаллы и керамику используют как твердофазный связующий агент для соединения вместе других (иногда разнородных) крупнозернистых материалов. Есть сведения, что некоторые типы наноструктурной керамики обладают исключительно низкой теплопроводностью, благодаря чему ее можно использовать в качестве теплоизоляционных покрытий [26].

Наличие протяженных межфазных границ в наноструктурах приводит к возникновению многочисленных дислокаций, дефектов и связанных с ними межкластерных напряжений. Роль границ раздела (границ зерен, тройных стыков, границ агломератов и кластеров) чрезвычайно велика. В связи с этим далее будут подробно рассмотрены вопросы, касающиеся структуры границ и их участия в определении свойств наноматериалов.

Свойства нанокристаллических материалов определяются как объемными характеристиками составляющих их зерен, так и свой-

ствами границ зерен, поэтому исследования, проводимые в данной области, имеют большое значение [27]. В связи с этим важнейшей задачей является определение структуры границ зерен.

Граница зерен представляет собой переходную область между двумя совершенными однофазными кристаллами (или зернами) с разной кристаллографической ориентацией, которые находятся в контакте друг с другом. Термин *межзеренная граница* соответствует термину *межкристаллитная граница*. Так как зерна представляют собой кристаллы, более точным является второй термин [28]. Граница между одинаковыми фазами называется *гомофазной внутренней границей раздела*, а граница между различными фазами — *гетерофазной внутренней границей раздела* (или межфазной границей).

Таким образом, граница зерен представляет собой гомофазную внутреннюю границу раздела, включающую в себя разупорядоченные (по сравнению с соседними зернами) двумерные дефекты, толщина которых не превышает нескольких межатомных расстояний (5–10 Å). Из-за высокой структурной проницаемости границ энергия активации процесса диффузии, как правило, существенно меньше объемной, а перенос атомов происходит на несколько порядков быстрее, чем в объеме совершенного кристалла.

Исследования показали, что структура границ раздела фаз в наноматериалах (рис. 1.2 и 1.3) близка к таковой в обычных поликристаллах, и степень порядка во взаимном расположении атомов высока [4].

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

