

УДК 620.018.45: 666.764

Ю.П. ПОХОЛКОВ, О.Л. ХАСАНОВ

УСЛОВИЯ ФОРМИРОВАНИЯ НАНОСТРУКТУРЫ КЕРАМИКИ

Проанализированы условия изготовления нанокерамики из ультрадисперсных порошков с применением метода сухого одноосного одностороннего прессования под воздействием мощного ультразвука. Рассмотрены эффекты воздействия ультразвуковых волн на УДП в процессе его прессования. Показано существование критических давления прессования и интенсивности ультразвука, определяющих условия сохранения ультрадисперсного состояния прессовки, и как следствие, формирования наноструктуры керамики.

Введение

Известно, что техническая керамика с субмикронными размерами зерен (нанокерамика) обладает весьма высокими прочностными и эксплуатационными свойствами [1 – 4].

Для создания нанокерамики в порошковой технологии применяются ультрадисперсные (нано) порошки (УДП). Термодинамическая метастабильность УДП позволяет синтезировать уникальные соединения и фазы, активируя важнейшие этапы процесса за счет химической, поверхностной активности субмикронных порошков. Однако эти же факторы обуславливают и их недостатки для порошковой технологии: агломерирование, сорбированные примеси, пыление, плохую прессуемость и формуемость вследствие низкой насыпной плотности. Агломераты частиц УДП могут быть связаны как сильными ионно-ковалентными связями, так и слабыми ван-дер-ваальсовыми силами. Плотность и зернистость конструкционной циркониевой керамики существенно зависит от размера агломератов d_a исходных УДП $ZrO_2-Y_2O_3$: высокоплотную керамику с относительной плотностью $\rho_c > 98\%$ возможно изготовить, если $d_a < 1$ мкм [1].

Наноструктура керамики формируется, когда при спекании обеспечены условия гомогенной нуклеации с большим числом субмикронных зародышей, т.е. ингибируется рост зерен в процессе спекания. Поэтому важно сохранить наноструктуру прессовки перед спеканием, предотвращая пластическую деформацию УДП в процессе прессования и прессуя порошок в условиях упругих контактов частиц УДП.

Для обеспечения указанных условий требуются специальные методы обработки УДП, одним из которых является ультразвуковое (УЗ) воздействие [5 – 8].

Разработка принципов создания высококачественной высокотемпературной сверхпроводящей (ВТСП) керамики на основе УДП и исследования эффектов УЗ-воздействия на УДП начаты авторами с 1986 г. совместно с коллегами из НИЛ «Температура» ФТФ – НИЦ «Спектр» ТПУ, кафедры неорганической химии ХТФ в рамках РНТП РСФСР «Высокотемпературная сверхпроводимость» [9, 10]. Методы УЗ-обработки в технологии изготовления ВТСП-керамики показали свою эффективность [11] и были апробированы для изготовления другого класса оксидных керамик – конструкционной циркониевой керамики, УЗ-прессование которой проводилось в НИЛ ФТФ «Температура», а спекание и измерение механических свойств – на кафедре композиционных материалов и покрытий МСФ ТПУ [12]. Последующие исследования НИЦ «Спектр» ТПУ имели целью выполнить теоретическое обоснование эффектов мощного УЗ-воздействия на среду УДП в условиях изменяющейся плотности, провести оптимизацию режимов УЗ-прессования и разработать технологию изготовления технической нанокерамики [13 – 24].

В настоящей работе представлена разработанная физическая модель ультразвукового прессования оксидных УДП, а также основные экспериментальные результаты проведенных исследований.

Эффекты ультразвукового воздействия на УДП

Зависимость скорости звука в порошковом теле c от давления прессования P в случае упругого контакта частиц имеет вид [6]

$$c(P)^2 = [(3\pi/4) P (1-\nu_o^2)]^{1/3} E_o^{2/3} n^{-5/3} (1-\nu)/[(1+\nu)(1-2\nu) \rho_o]. \quad (1)$$

Здесь

$$n = [\ln (\beta E/E_o)] / \ln \rho_{\text{отн}}; \quad (2)$$

$$E(P) = \Delta P h / \Delta h; \quad (3)$$

$$\beta = 2x/d = [3\pi P (1-\nu_o^2)/(4E_o^2)]^{1/3}; \quad (4)$$

$$\nu = \nu_o \text{отн}. \quad (5)$$

В (1) – (5) ρ_o и E_o – коэффициент Пуассона и модуль Юнга плотного материала; $\nu_o = \nu(P)$ и $E = E(P)$ – текущие значения этих параметров в прессуемом порошковом теле; ρ_o – плотность материала частиц УДП; $\rho_{\text{отн}} = \rho/\rho_o$ – относительная плотность прессуемого порошка; ρ – его текущая плотность; Δh – уменьшение высоты прессовки h при соответствующем повышении давления прессования ΔP ; x – средний радиус площадки упругого контакта двух частиц УДП диаметром d .

Основные параметры УЗ-воздействия на УДП определяются из известных соотношений [7,8]: колебательная скорость смещения частиц порошка при УЗ-частоте $\omega = 2\pi f$

$$v = \omega \xi = 2\pi f \xi; \quad (6)$$

амплитуда звукового давления на частицы порошка

$$p = v \rho c; \quad (7)$$

интенсивность (удельная мощность) УЗ-колебаний (УЗК)

$$I = \rho c (\omega \xi)^2 / 2 = p v / 2; \quad (8)$$

акустическое сопротивление порошка

$$z = \rho c; \quad (9)$$

коэффициент затухания УЗ-колебаний в порошке

$$\alpha = \pi \mu f / c; \quad (10)$$

$$K = E / [3(1 - 2\nu)]. \quad (11)$$

В (6) – (11) ξ – колебательное смещение частиц УДП; μ – внутреннее трение; K – модуль объемной упругости (всестороннего сжатия) порошкового тела.

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

$$|\xi| \leq d. \quad (12)$$

В этом случае, согласно (6), при $f = 20$ кГц колебательная скорость частиц УДП дисперсностью $d = 100$ нм не превышает величины $v = 2\pi f \xi = 2\pi f d = 1,26 \cdot 10^{-2}$ м/с.

Критическая интенсивность УЗК, до которой в порошке отсутствуют акустические течения и выполняется условие (12), определяется из (8):

$$I_c = \rho c (\omega d)^2 / 2. \quad (13)$$

В (1) – (13) – модуль Юнга E и скорость звука c , уплотняемость $\rho(P)$ в УДП зависят от дисперсности порошка (d) [2, 4, 6] и давления прессования P . Поэтому в процессе прессования порошка под УЗ-воздействием скорость звука c и связанные с ней параметры p , I , z , α , K сложным образом зависят от d и P , т.е. дисперсность, плотность и акустические свойства прессуемого порошка существенно влияют на значения указанных параметров.

Методика ультразвукового компактирования керамических УДП

Метод УЗ-компактирования заключается в одноосном прессовании порошка, когда к матрице пресс-формы в перпендикулярном или параллельном направлении относительно оси прессования

подводятся УЗ-колебания от магнитострикционного преобразователя [12 – 14]. Частота УЗК определяется резонансной частотой всей акустической системы и в нашем случае составляла 21,5 кГц. Уровень УЗ-воздействия на прессуемый порошок задавали выходной электрической мощностью УЗ-генератора $W = 0,25 \div 3$ кВт. Коэффициент использования электрической мощности в применяемой акустической оснастке составлял около 30%. В случае обычного статического одноосного прессования $W = 0$. Давление прессования P повышалось до значения 744 МПа.

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

$$\delta = 100(D_p - D)/D_p, \% \quad (14)$$

Здесь D – внутренний диаметр матрицы пресс-формы.

Все спрессованные образцы спекались одновременно в воздушной среде при 1650°C.

На основе анализа уравнений (1) – (13) и экспериментально измеренных кривых уплотнения $\rho = \rho(P)$ УДП ($ZrO_2 - 5\%Y_2O_3$) [15] рассчитаны зависимости скорости и затухания мощного ультразвука в процессе прессования УДП (рис.1).

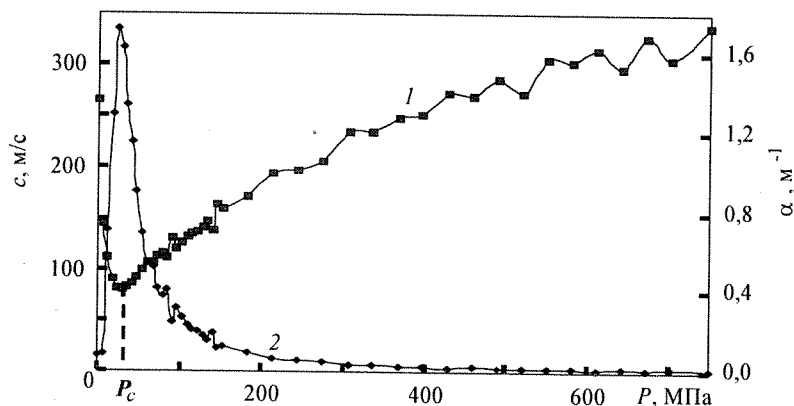


Рис.1. Зависимости скорости c (1) и коэффициента поглощения α (2) ультразвука в УДП $ZrO_2 - 5\%Y_2O_3$ от давления прессования

На начальных стадиях прессования существенно изменяются условия прохождения ультразвука через рыхлое порошковое тело: свободно насыпанный порошок ведет себя как газодисперсная среда, в которой УЗК эффективно затухают, а после установления более сильных межчастичных связей в порошке при $P = P_c$ создаются условия для прохождения звука через прессовку как в твердом пористом теле.

Установлено, что УЗ-воздействие в процессе прессования УДП существенно влияет на плотность спеченной керамики, но максимальная плотность прессовки не всегда обеспечивает максимальную плотность керамики (табл. 1).

Таблица 1

Влияние мощности УЗК на параметры прессовок УДП ($ZrO_2 - 5\%Y_2O_3$) и спеченной керамики [12, 13, 16, 19, 20]

Мощность УЗК W , кВт	0 (статическое прессование)	0,25	0,5	1	1,5	2	3
Критическое давление прессования УДП $P_c, \pm 3$ МПа	24	20	25	30	30	31	37
Плотность прессовок, г/см ³	2,4	2,3	2,8	2,8	2,3	2,3	2,3
Плотность спеченной керамики, г/см ³	5,6	5,5	5,8	5,9	5,8	5,7	5,5
Упругое последствие прессовок $\delta, \%$	0,57	0,57	0,52	0,45	0,40	0,27	0,25
Ударная вязкость керамики, МПа·м ^{1/2}	9,1			20,6			
Твердость керамики, ГПа	10,6	11,4	11,8	11,3	12,1	10,5	8,3

Одним из факторов, определяющих качество керамики, является равномерность плотности в прессовке. В зависимости от мощности W , влияющей на возникновение акустических течений в УДП, ультразвук может как гомогенизировать прессовку, так и создавать в ней градиенты плотности. Таким образом, важное значение имеет величина интенсивности (удельной мощности) УЗК (8), которая может быть больше или меньше критической величины I_c , определяемой по (13).

На рис.2 представлена зависимость $I_c(P)$ для прессуемого УДП.

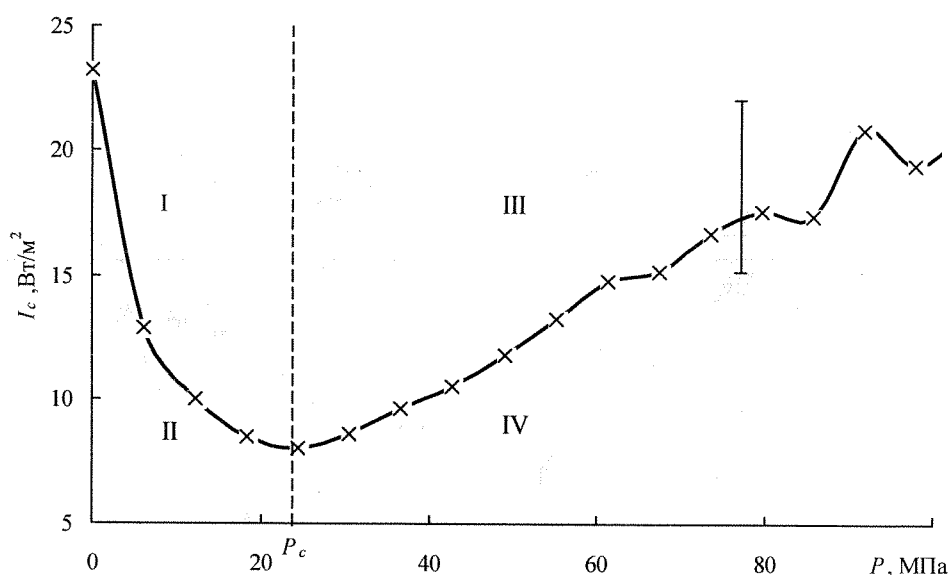


Рис.2. Режимы УЗ-воздействия на УДП в зависимости от интенсивности УЗК [21]:

- (I) $P < P_c, I > I_c$ – разрушение агломератов, активация УДП в условиях акустических течений;
- (II) $P < P_c, I < I_c$ – равномерное уплотнение УДП на начальных стадиях прессования;
- (III) $P > P_c, I > I_c$ – прессование УДП с изменением его упруго-пластических свойств;
- (IV) $P > P_c, I < I_c$ – плотное прессование УДП с сохранением наноструктуры прессовки

При $P < P_c$ в случае УЗ-воздействия высокой интенсивности $I > I_c$ (область I на рис.2) происходит эффективное поглощение ультразвука в порошковом теле (рис.1) и диссипация звуковой энергии приводит к разрушению агломератов, повышению дисперсности порошка с изменением морфологии частиц и с их механоактивацией. Этому также способствует массоперенос частиц УДП, происходящий благодаря возникновению акустических течений. При воздействии УЗК малой интенсивности $I < I_c$ (область II на рис.2) акустические течения отсутствуют и в условиях снижения сил межчастичного и пристенного трения происходит равномерноплотная взаимная укладка частиц УДП в прессовке.

После мощного УЗ-воздействия на УДП при дальнейшем прессовании ($P > P_c, I > I_c$, область III на рис.2) экспериментально наблюдалось существенное уменьшение упругого последствия прессовок [16], что объясняется значительным изменением упруго-пластических свойств частиц УДП под влиянием мощного ультразвука. В данном случае возможно проявление эффекта Благалангенеккера, когда УЗ-воздействие на статически деформируемый материал приводит к повышению пластичности последнего [7]. Однако при относительно больших амплитудах колебательного смещения частиц УДП $|\xi| \geq d$ распределение плотности в объеме прессовки становится неравномерным, что отражается в уменьшении плотности спеченной керамики ($W > 1$ кВт, табл.1).

При $P > P_c$ поглощение ультразвука в порошковом теле происходит в меньшей степени вследствие увеличения коэффициента сцепления порошка. Диссипация звуковой энергии в условиях $|\xi| \leq d$ ($I < I_c$, область IV на рис.2) способствует активации контактной поверхности частиц; в то же время порошок равномерно уплотняется. Колебания частиц УДП под действием звукового давления p препятствуют их коагуляции даже в плотной прессовке, предотвращая пластическую деформацию частиц на конечном этапе прессования.

Указанные эффекты способствуют сохранению наночастиц порошка в плотных прессовках как зародышей кристаллизации для последующего спекания нанокерамики. Зерна циркониевой керамики, спеченной из статически спрессованного УДП, имели средние размеры 800 нм (рис. 3,а) с

низкой плотностью дислокаций $1,5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$. В случае УЗ-прессования УДП зернистость спеченной нанокерамики составляла 300 нм (рис. 3,б) и наблюдалась также субзеренная структура (текстура) с толщиной слоев в зерне от 70 до 100 нм с плотностью дислокаций $7,5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-2}$ [16]. Керамика обоих типов состояла из 100% тетрагональной фазы (Y-ЦТП-керамика) либо из смеси тетрагональной и кубической фаз [16, 20].

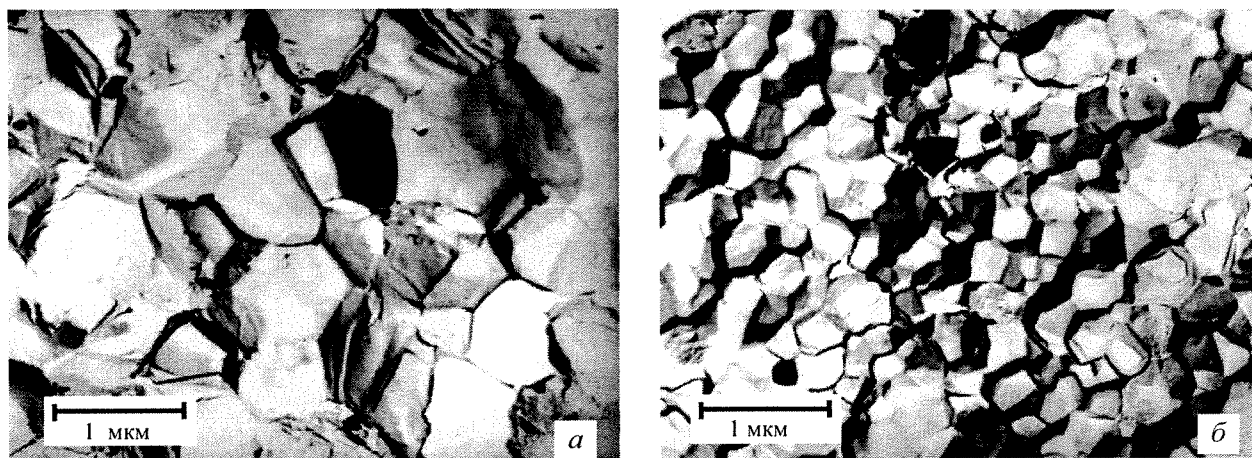


Рис.3. Электронная микроскопия поверхности скола спеченной керамики:
а – статическое прессование УДП без УЗК ($W = 0$); б – прессование УДП с УЗК $W = 3 \text{ кВт}$

На основе изложенного метода разработана технология изготовления конструкционных керамических деталей для машиностроения. В 1997 – 1998 гг. образцы торцевых уплотнений для гидронасосов дизельных двигателей, изготовленные нами из циркониевой керамики, прошли успешные производственные испытания в АО «Алтайский завод агрегатов» (Акт стендовых испытаний от 20.11.97, Акт эксплуатационных испытаний от 16.12.98). Керамические уплотнения показали повышение износостойкости в 20 раз по сравнению с серийными металлографитовыми уплотнениями из материала НАМИ ГСТАФ-40.

Выводы

Установлено, что УЗ-воздействие на прессуемый керамический УДП может приводить к различным эффектам, характер которых определяется мощностью ультразвука. Критические параметры УЗ-воздействия на УДП зависят от акустических и упругих свойств (сорта) порошка, его дисперсности.

В процессе УЗ-прессования УДП скорость, интенсивность, затухание ультразвука и другие связанные с ними акустические параметры немонотонно изменяются при изменении плотности порошка. На начальных стадиях прессования свободно насыпанный порошок ведет себя как газодисперсная среда, а после установления более прочных межчастичных связей в порошке при $P = P_c$ создаются условия для прохождения звука через прессовку, как в твердом пористом теле.

Получение максимально плотных прессовок УДП происходит, когда колебательное смещение частиц не превышает их размеры. Это условие определяет критическое значение УЗ-интенсивности I_c , выше которого в порошке на начальных этапах прессования ($P < P_c$) могут возникать акустические течения, а на последующих ($P > P_c$) существенно изменяются упруго-пластические свойства частиц УДП.

В зависимости от соотношения режимов прессования P , I с критическими параметрами P_c и I_c возможны 4 типа УЗ-воздействия на УДП:

- $P < P_c, I > I_c$ – разрушение агломератов, активация частиц УДП в условиях акустических течений;
- $P < P_c, I < I_c$ – равномерное уплотнение УДП на начальных стадиях прессования;
- $P > P_c, I > I_c$ – прессование УДП с изменением упруго-пластических свойств порошка;
- $P > P_c, I < I_c$ – равномерноплотное прессование УДП с сохранением наноструктуры прессовки.

Для исследованного УДП ($\text{ZrO}_2 - 5\%\text{Y}_2\text{O}_3$) значению I_c соответствовала мощность УЗ-генератора $1 \text{ кВт} \leq W_c \leq 1,5 \text{ кВт}$. УЗ-обработка прессуемого УДП способствовала формированию наноструктуры Y-TZP-керамики с размером зерен 300 нм и субзерен 70 – 100 нм, влияла на плотность дислокаций в зернах керамики.

При оптимальном подборе УЗ-режимов и последовательности их применения достигается равномерная и оптимальная плотность прессовок даже сложной геометрии, в которых наночастицы механически активированы для дальнейшего спекания и плотно упакованы в условиях упругих контактов, без пластической деформации, что означает требуемое сохранение наноструктуры прессовки для спекания нанокерамики с высокими эксплуатационными свойствами.

Таким образом, теоретически обоснованы условия формирования наноструктуры прессовки УДП и нанокерамики с применением мощного ультразвукового воздействия, разработаны технологии изготовления иттриевой ВТСП-керамики, ударновязкой и твердой конструкционной циркониевой нанокерамики.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шевченко В. Я., Баринов С. М. Техническая керамика. - М.: Наука, 1993. - 197 с.
2. Андриевский Р. А. Порошковое материаловедение. - М.: Металлургия, 1991. - 205 с.
3. Кульков С. Н., Мельников А. Г., Саблина Т. Ю. и др. // Физическая мезомеханика и компьютерное конструирование материалов / Отв. ред. В. Е. Панин. Т. 2. - Новосибирск: Наука, 1995. - С. 172-184.
4. Гусев А. И. Нанокристаллические материалы: методы получения и свойства. - Екатеринбург: УрО РАН, 1998. - 199 с.
5. Агранат Б. А., Гудович А. П., Нежевенко Л. Б. Ультразвук в порошковой металлургии. - М.: Металлургия, 1986. - 168 с.
6. Роман О. В., Скороход В. В., Фридман Г. Р. Ультразвуковой и резистометрический контроль в порошковой металлургии. - Минск: Вышэйшая школа, 1989. - 182 с.
7. Ультразвук. Маленькая энциклопедия / Гл. ред. И. П. Голямина. - М.: Советская энциклопедия, 1979. - 400 с.
8. Бабинов О. И. Ультразвук и его применение в промышленности. - М.: Физматгиз, 1958. - 260 с.
9. Диденко А. Н., Похолков Ю. П., Хасанов О. Л. и др. // Физикохимия и технология высокотемпературных сверхпроводящих материалов: Тр. I Всес. совещ. - М.: Наука, 1989. - С. 133-134.
10. Пат. РФ № 1829811 от 23.03.94 / О. Л. Хасанов, Г. Ф. Иванов, Ю. П. Похолков, Г. Г. Савельев.
11. Похолков Ю. П., Хасанов О. Л., Соколов В. М. и др. // Электротехника. - 1996. - № 11. - С. 21-25.
12. Хасанов О. Л., Похолков Ю. П., Соколов В. М. и др. // Стекло и керамика. - 1995. - № 7. - С. 15-18.
13. Pokholkov Yu. P., Khasanov O. L. // Proceedings of the 1st Korea-Russian International Symposium on Science and Technology. - University of Ulsan, Korea, 1997. - P. 175-179.
14. Свидетельство Роспатента на полезную модель № 4248 от 16.06.97 / В. М. Соколов, О. Л. Хасанов, Ю. П. Похолков, Э. С. Двилис.
15. Khasanov O. L., Pokholkov Yu. P., Sokolov V. M. и др. // Nanostructured Powders and Their Industrial Applications. - Materials Research Society Symposium Proceedings. - San Francisco, USA, 1998. - V. 520. - P. 77-82.
16. Khasanov O. L., Pokholkov Yu. P., Sokolov V. M., et al. // Ibid. - P. 197-203.
17. Khasanov O. L., Pokholkov Yu. P., Krivobokov V. P., Milovanova T. V. // Ibid. - P. 167-170.
18. Петрунин В. Ф., Хасанов О. Л., Похолков Ю. П. и др. // Физикохимия ультрадисперсных систем: Материалы IV Всерос. конф. - М.: МИФИ, 1998. - С. 263-264.
19. Хасанов О. Л., Похолков Ю. П., Соколов В. М. и др. Там же. - С. 280.
20. Хасанов О. Л., Похолков Ю. П., Соколов В. М. и др. Там же. - С. 281-282.
21. Khasanov O. L., Pokholkov Yu. P., Sokolov V. M., Dvilis E. S. // Proceedings of the 2nd Russian-Korean International Symposium of Science and Technology. Tomsk, 30.08 – 05.09.98. Tomsk: TPU, 1998. - P. 292-295.
22. Хасанов О. Л., Похолков Ю. П., Соколов В. М. и др. // Сб. докл. IV научно-техн. конф. Сибирского химического комбината. Секция I. - Северск: СХК, 1996. - С. 106-109.
23. Хасанов О. Л., Похолков Ю. П., Соколов В. М., Двилис Э. С. Там же. - С. 110-111.
24. Хасанов О. Л., Двилис Э. С., Похолков Ю. П., Соколов В. М. // Перспективные материалы. - 1999. - № 3.