

3. Захаров, В.А. Исследование сопротивляемости мерзлых грунтов разрушению резанием: автореферат дисс. канд. технических наук / В.А. Захаров. – Тула, 1973.-25с.

4. Домбровский Н.Г., Картвелишвили Ю.Л., Гальперин М.И. Строительные машины. Ч. 1. М.: Машиностроение, 1976. 392 с.

5. Недорезов И.А. Прогнозирование трудности разработки грунтов землерой-

ными машинами // Строительные и дорожные машины. 2008г. №2. С. 43-44.

6. Васильев С.И., Жубрин В.Г., Ташпаева З.С. Принципы классификации мерзлых грунтов на основе использования коэффициента трудности разработки. Депонированная рукопись №39 СД90 от 16.05.1990, Москва ЦНИИТЭСтроймаш, 1988.

УДК 621

*О.В. Лебедев, В.А. Поскребышев**

О ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Рассмотрены модели, принципы и технологии получения наноматериалов, технологические процессы на основе методов интенсивных пластических деформаций и методов порошковой металлургии. Приведен детальный анализ связей между уровнями моделирования наноструктурных и нанокристаллических систем.

Ключевые слова: наноматериалы, наноструктуры, системы, модели, реологические, энергия, кинетика, процессы.

К наноматериалам относят получаемые различными деформационными технологиями металлические, керамические, полимерные, сплошные, пористые и дисперсные материалы со структурными элементами, характерные размеры которых от 1 до 10 nm [1]. Говорят также о «наноструктурных» и «нанокристаллических» материалах. Первые получают методами интенсивных пластических деформаций (ИПД) [2], а вторые – методами порошковой металлургии (ПМ) или электроосаждением. Большинство методов ПМ и ИПД основаны на воздействии статических или динамических сил давления на исходный материал [3]. Такие воздействия часто сочетаются с термическими и физико-химическими. Все эти виды воздействий весьма важны и в процессах эксплуатации изделий из наноматериалов.

Методы ИПД (кручение под высоким давлением, угловое прессование, прокатка, всесторонняя ковка и т.п.) позволяют получать массивные наноматериалы с практически беспористой структурой в ультрамелкозернистом состоянии (размеры кристаллитов обычно меньше 100 nm) [2].

Методы ПМ позволяют получать материалы (изделия) с уникальными свойствами и широким спектром сфер применения [2, 3, 8, 9]. Если для объектов первого типа характерны традиционные для металлообработки формы (лист, брусок, прутки и т. п.), то объекты второго типа могут иметь самую разнообразную форму.

Объединяя два вида материалов термином «наноматериалы», заметим, что они относятся к классу неоднородных (дисперсных). Это гетерофазные сплавы, композиты, горные породы, минералы.

* - автор, с которым следует вести переписку.

При экспериментальном или теоретическом исследовании таких объектов принимают ту или иную их модель – идеализацию реального объекта.

Нанопорошки делятся на две группы систем: 1) изолированные или слабо связанные между собой частицы, тонкие волокна или пленки; 2) наноразмерные поверхностные слои, не отделенные от массивной подложки, но отличные от нее химическим составом и структурой (однородной, гетерофазной, слоистой или градиентной).

Первая группа систем по геометрическим признакам может быть представлена тремя подгруппами: а) гранулярными, имеющими приблизительно одинаковые размеры по всем направлениям (сферы, кубики); б) волокнистыми – из волокон произвольной длины, но со средним диаметром поперечного сечения менее 100 нм; в) пленочными – из тонких пленок или пластинок (толщиной менее 100 нм). Системы первой подгруппы изотропны; двух других – анизотропны.

Все системы можно также относить к регулярным и стохастическим. Регулярные пленочные системы образуются рядом параллельных пластин одинаковой или переменной толщины – ортотропных систем со свойствами, изотропными в плоскости пластины и отличными от них в нормальном направлении (по толщине пластины). Системы поверхностных слоев на массивных подложках подразделяются на одно- и многослойные. Слой может считаться наноразмерным по двум признакам: его толщине и среднему размеру зерен (или иных элементов структуры). В пределах каждого слоя структура может быть однородной и неоднородной, в частности - градиентной (с монотонным изменением кинетического параметра по толщине слоя).

Свойства наносистем (механические, теплофизические, электрические) отличаются от таковых у массивных систем за счет размерных эффектов, обусловленных доминирующим влиянием межзе-

ренных границ и свободных поверхностей [2, 3, 4, 8, 9].

Технологические процессы на основе методов ИПД близки к традиционным для металлургии, сочетают воздействие на заготовку высоких давлений и температур. Технологии ПМ относительно новы: их отличает разнообразие и сложное сочетание физических и физико-химических процессов. Можно выделить два технологических этапа: подготовку шихты (получение порошков) и ее формование (компактирование).

На первом этапе используют подходы: физический (фазовые превращения первого рода в отсутствие химических реакций и диспергирование грубодисперсных частиц в высокоэнергетичных ультразвуковых и других мельницах) и химический (фазовые переходы, сочетающиеся с химическими реакциями). К методам первого подхода относятся: конденсационные, распыление жидкого металла при высоких скоростях охлаждения, газовое распыление, испарение при электронагреве с резким охлаждением в инертной газовой среде, механосинтез и самораспространяющийся высокотемпературный синтез. Методы второго подхода включают: электрохимический синтез и восстановление в присутствии катализаторов, плазменно-химический метод, зольгель технологии, радиационно-химический синтез.

На втором этапе для получения компактных материалов (изделий) применяют: спекание порошков, их горячее изостатическое и динамическое (импульсное, взрывное) прессование, прокатку металлических порошков, плазменное нанесение защитных порошковых покрытий [4].

Упомянутым технологическим соответствуют физические процессы: деформирование (перенос импульса), массоперенос (диффузия), теплоперенос. Выделить эти процессы «в чистом виде» можно только для локальных пространственных областей компактируемого порошка или для малых промежутков

времени. С точки зрения построения глобальных моделей все процессы надо рассматривать как взаимосвязанные, что относит их к классу «неординарных» краевых задач.

Спекание порошков – это термически активируемый, самопроизвольный или инициируемый внешним воздействием процесс перехода насыпки частиц в термодинамически равновесное состояние при уменьшении площади свободной поверхности [5, 6, 9]. Внешние воздействия на систему при спекании – силовые (высокие давления), электромагнитные, температурные – порождают многочисленные разновидности спекания (горячее прессование, электроразрядное спекание и др.).

Реологические модели спекания предлагались во многих работах. Наибольшее распространение получили макроскопические феноменологические модели, позволяющие определить плотность консолидируемой дисперсной системы в зависимости от ее пористости, давления и других параметров. Как правило, они базируются на работах Я.И. Френкеля, предложившего основное уравнение кинетики спекания:

$$-\sigma \frac{dS}{d\tau} = 2\mu \int_V \left(\sum \dot{\vartheta}_{ik}^2 \right) dV, \quad (1)$$

где σ – поверхностное натяжение; S – площадь свободной поверхности системы; τ – время; η – вязкость вещества; V – объем системы, $\dot{\vartheta}_{ik}$ – компоненты тензора скоростей деформации. В.А. Ивенсеном кинетика уплотнения при спекании трактовалась как вязкое течение сплошной среды; им же предложено полуэмпирическое уравнение, хорошо согласующееся с опытными данными:

$$V = V_0 (q m \tau + 1)^{-1/m}. \quad (2)$$

Здесь V , V_0 – соответственно текущий и начальный объемы пор; q , m – кинетические параметры ($q = V^{-1} (dV / d\tau_{\tau=0})$) – относительная скорость сокращения объема пор в начале изотермического спекания).

В системе реологических моделей В.В. Скорохода [4] выводятся уравнения, позволяющие рассчитывать линейные деформации и объемные изменения на основе представлений о диссипации свободной поверхностной энергии или работы внешних сил при объемном спекании. Диссипативная функция пористой системы ψ выражалась следующим образом:

$$2\psi = - \left[\left(\frac{\partial F_s}{\partial V} \right) + P_0 \right] \frac{\partial V}{d\tau}, \quad (3)$$

где F_s – свободная поверхностная энергия, P_0 – внешнее давление, V – объем системы. Функции F_s и T выражены через интегральные характеристики системы (пористость, физические параметры вещества). При отсутствии внешних сил и линейном реологическом соотношении между напряжением и скоростью течения В.В. Скороход получил:

$$\frac{d\Pi}{d\tau} = \frac{9}{4} \left(\frac{\sigma}{R_0 \eta} \right) \quad (4)$$

где Π – пористость; σ – поверхностное натяжение материала порошка; R_0 – эффективный средний размер частиц; η – коэффициент вязкости вещества частиц порошка. Уравнение (4) решалось при $R_0 = R_0(\tau)$ и $\eta = \eta(\tau)$.

Общий вид уравнения кинетики уплотнения при спекании был получен в виде

$$\frac{d\Pi}{d\tau} = - \frac{3}{2} \sqrt{\Pi} \dot{U}^* \Phi \left(\frac{9\sigma\sqrt{\Pi}}{2R_0 P^*} \right), \quad (5)$$

где, \dot{U}^* P^* – характерные значения, соответственно, скорости деформации и давления; $\Phi(\dots)$ – некоторая функция, определяемая спецификой задачи.

Повышенная склонность нанопорошков к самопроизвольному объединению частиц в агрегаты (конгломераты) при их компактировании приводит к образованию арочных структур, препятствующих равномерному уплотнению. Это ведет к многостадийности процесса [7].

Средняя интенсивность касательных напряжений в объеме прессовки определялась формулой:

$$\tau_0 = Pf(\rho), \quad (6)$$

где P – гидростатическое давление, приложенное к дисперсной системе, $f(\rho)$ – функция относительной плотности ρ вида:

$$f(\rho) = \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{\sqrt{1-\rho}}{\rho^2}. \quad (7)$$

Для пластической деформации обычных металлических частиц условие пластичности имеет вид: $\tau_0 = K$ (K – предел текучести металла на сдвиг). Для наночастиц это условие должно быть скорректировано, т. к. процесс деформирования делится на ряд стадий. На первой из них конгломераты подобны недеформируемым частицам, уплотнение которых происходит за счет их относительного проскальзывания и поворотов. Возникающие при этом силы трения считаются пропорциональными контактно-му давлению, а последнее – гидростатическому. Поэтому (6) представлено в виде, принятом в теории сыпучих сред:

$$\tau_0 = K_1 + \alpha_1 P, \quad (8)$$

где K_1 – коэффициент сдвигового сцепления, α_1 – коэффициент внутреннего трения агрегата гранул на первой стадии уплотнения. Из (6) – (8) следует:

$$\sqrt{\frac{3}{2}} \frac{\sqrt{1-\rho}}{\rho^2} = \alpha_1 + \frac{K_1}{P}. \quad (9)$$

Из (9) следует, что при $P \rightarrow \infty, \rho \rightarrow \rho_1$, определяемому соотношением

$$\sqrt{\frac{3}{2}} \frac{\sqrt{1-\rho}}{\rho^2} = \alpha_1 \quad (10)$$

при определенном уровне интенсивности касательных напряжений начинаются деформация и дробление гранул – вторая стадия уплотнения. Можно показать, что для второго этапа $\alpha_1 < \alpha_2, K_2 > K_1$. К концу второй стадии ρ достигает значения ρ_2 , определяемого соотношением

$$\sqrt{\frac{3}{2}} \frac{\sqrt{1-\rho_2}}{\rho_2^2} = \alpha_2 \quad (11)$$

Этот процесс продолжается, т. е. на каждой последующей стадии порошок доуплотняется, а кривые уплотнения представляют собой ломаные линии, на каждой стадии описываемые уравнением

$$y = \alpha_i + K_i x \left(y_i = \sqrt{\frac{3}{2}} \frac{\sqrt{1-\rho_i}}{\rho_i^2}, x = 1/P \right) \quad (12)$$

Модели собственно массопереноса (диффузии) в наноматериалах немногочисленны [2]. Это главным образом модели зернограничной диффузии, воспроизводящие, с модификациями, классическую модель Фишера [2]. В ряде работ приводятся выражения для диффузионных потоков вакансий и атомов в полях упругих напряжений, но конкретные модели взаимодействия полей концентраций и напряжений встречаются редко. Модель процесса диффузии в пластически деформируемом теле носит ограниченный характер, т. к. принятое в ней условие постоянства скорости деформирования не позволяет применить ее к наносистемам.

Системы можно относить также к нестационарным (если форма или размеры системы и ее параметры со временем изменяются) и к нелинейным (в случае нелинейности протекающих в них процессов). Все деформируемые системы, строго говоря, нестационарны, однако определенный интерес представляют и модели процессов в стационарных системах.

К моделируемым процессам относят: деформирование (всех видов), массо- и теплоперенос. При одновременном протекании и взаимодействии процессов их называют термо- и массо-механическими, тепломассопереноса, термомассо-механическими. Целесообразно ограничить классификацию тремя уровнями описания: микро-, мезо- и макроуровнями. Модели процессов в мезосистемах сводятся к моделям микро- или макроуровня, так как специфический мезоуровень описания отсутствует. Поскольку в массовом (исследовательском, технологическом) эксперименте фиксируются макропараметры систем и процессов, идентификация математических моделей по экспериментальным данным возможна только для макромоделей. Они и должны, будучи соответствующим образом адап-

тированными, стать базисом для моделей наносистем [6].

Детальный анализ связей между уровнями моделирования для наноструктурных и нанокристаллических систем показал следующее.

1. Деформируемый материал является сложной многоуровневой системой, каждый уровень которой характеризуется специфичными пространственными и временными масштабами.

2. Одноуровневая интерпретация процессов обуславливает их многостадийность, заключающуюся в различном поведении системы на различных временных интервалах.

3. Подструктуры, принадлежащие различным уровням иерархической структуры сложной системы, не могут взаимодействовать между собой, что ведет к невозможности одновременного описания всех уровней.

Характерные наноразмеры заключены в диапазоне $10^{-1} - 10^3$ nm, а времена процессов деформирования – в интервале $10^6 - 10^4$ s. Теплообменные процессы, протекающие одновременно с деформационными, должны иметь характерные времена тех же порядков. Это часто имеет место для теплообменных процессов, а для массообменных – только при высоких температурах и интенсивных пластических деформациях под воздействием импульсных нагрузок, когда коэффициенты диффузии аномально высоки.

Моделируют обычно процессы в трех видах объектов: а) одиночная частица, взаимодействующая со «средой»; б) совокупность частиц (насыпка, композит), взаимодействующих друг с другом и со «средой», в) массивные тела, взаимодействующие друг с другом и со «средой». Учет наноспецифики во всех случаях может быть осуществлен использованием дискретных, дискретно-континуальных и континуальных моделей.

Широко распространено представление о нанокристаллическом теле как о двухфазной системе, одной из фаз которой являются границы зерен, а другой –

внутризеренное вещество. Двумерная модель структуры такой системы, рассчитанная с помощью потенциала Морзе, представляет собой округлые шестиугольники внутризеренного вещества в окружении узких, отделяющих их друг от друга «каналов» – границ зерен.

Схематическое изображение плоского сечения нанокристаллического материала отличается от расчетного только строго шестиугольной формой сечений зерен. Объемные доли зеренной и зернограничной фаз имеют, соответственно, вид

$$f_V = 1 - \frac{\delta}{D}, \quad f_B = \frac{\delta}{D}, \quad (13)$$

где D – размер зерна (расстояние между противоположными параллельными сторонами шестиугольника), δ – толщина границы зерна.

То есть, для данной модели структуры нанокристаллического материала можно использовать один из методов расчета эффективных параметров переноса.

Литература

1. Перспективные технологии (наноструктуры, сверхпроводники), Информ. бюлл. РАН 11, вып. 22, 6 (2004).

2. Ю.Р. Колобов, Р.З. Вашев, Г.П. Грабовецкая и др., Зернограничная диффузия и свойства наноструктурных материалов, Наука, Новосибирск (2001).

3. Получение и обработка металлических порошков и изделий из них, Изд-во ЦНИИЧМ им. И.П. Бардина, Москва (1986).

4. А.К. Григорьев, А.И. Рудской, Деформация и уплотнение порошковых материалов, Металлургия, Москва (1992).

5. А. Надаи, Пластичность и разрушение твердых тел, Мир, Москва (1969).

6. А.В. Лыков, Теплообмен. Справочник, Энергия, Москва (1972).

7 Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М., Физматлит, 2005.

8. Лебедев О.В. Научные подходы в нанотехнологии автомобилестроения.

Ж., Вестник ТАДИ Ташкент №1, 2009., с.109-117

9.Авдейчик С.В., Лиопо В.А., Рыскулов А.А Введение в физику нанокон-

зиционных машиностроительных материалов. Научная монография., Гродно, ГГАУ, 2009 – с.439.

УДК 691.41

Н.А. Лохова, Н.Е. Вихрева*

МИКРОАРМИРОВАННЫЕ СТЕНОВЫЕ ЛИЦЕВЫЕ КЕРАМИЧЕСКИЕ ИЗДЕЛИЯ НА ОСНОВЕ ВЫСОКОКАЛЬЦИЕВОЙ ЗОЛЫ-УНОС

Приведены результаты комплексных исследований керамических лицевых стеновых материалов на основе золы-унос от сжигания углей Ирша-Бородинского месторождения с добавками – отходами цветной металлургии.

Ключевые слова: высококальциевая зола-унос, микрокремнезем, интенсификатор спекания, лицевая стеновая керамика, направленное фазообразование, морозостойкость.

Приоритетом в области стеновых обжиговых материалов является создание изделий с повышенной морозостойкостью и улучшенными теплоизоляционными показателями. Одним из способов повышения качества строительных материалов и сокращения затрат является расширение сырьевой базы путем вовлечения в производство дисперсных техногенных отходов как сырья высокой степени готовности.

В Иркутской области перспективным сырьем для обжиговых материалов являются дисперсные органоминеральные отходы теплоэнергетики и цветной металлургии. Количество образующихся отходов достаточно для удовлетворения потребности в сырье керамических предприятий.

Результаты исследований БрГУ [1, 2] показали возможность изготовления рядовых керамических стеновых материалов с относительно низкой средней плотностью и морозостойкостью (15-35 циклов) на основе шихты, включающей высококальциевую золу-унос от сжигания бурых углей Ирша-Бородинского место-

рождения и микрокремнезем Братского завода ферросплавов. Для изготовления лицевых золокерамических изделий требуется разработка способов повышения их морозостойкости.

Согласно ГОСТ 530-2007 «Кирпич и камень керамические», морозостойкость лицевой керамики должна быть не менее 50 циклов попеременного замораживания и оттаивания.

Цель работы:

разработка составов и технологических параметров изготовления стеновых лицевых керамических материалов пониженной средней плотности на основе высококальциевой золы с добавками микрокремнезема и интенсификатора спекания.

Задачи исследования:

1. Обоснование выбора интенсификатора спекания золокерамических масс на основе высококальциевой золы-унос от сжигания бурых углей Ирша-Бородинского месторождения и микрокремнезема.

2. Разработка рационального состава и температуры обжига сырьевой шихты и исследование влияния добавки отработанной угольной футеровки электролизе-