

05

Размерный эффект в процессах компактирования нанопорошков

© Г.Ш. Болтачев, Н.Б. Волков

Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург

E-mail: grey@ier.uran.ru

Поступило в Редакцию 20 апреля 2010 г.

Процессы компактирования нанопорошков изучаются методом гранулярной динамики. Взаимодействие частиц включает упругие силы Герца, касательные силы трения и дисперсионные силы притяжения. Анализируются кривые одноосного уплотнения в координатах „осевое давление—плотность компакта“. Расчеты проводятся для порошков с размерами частиц от 10 до 100 nm. Показано, что учет дисперсионных сил притяжения позволяет описывать размерный эффект в прессовании нанопорошков.

Проблема компактирования нанопорошков представляет значительный интерес в связи с развитием способов получения наноструктурированных материалов методами порошковой металлургии [1,2]. Экспериментально уже давно установлено, что нанопорошки прессуются значительно труднее, чем порошки из более крупных частиц [3,4]. Тем не менее размерный эффект в процессах компактирования до сих пор остается за рамками теоретических моделей. Низкую прессуемость нанопорошков связывают с адгезионным сцеплением отдельных частиц, что приводит к образованию прочных агрегатов. В качестве возможных причин размерного эффекта называют ван-дер-ваальсовы силы притяжения [4], отсутствие пластической деформации наночастиц [3], образование химических связей, электростатические взаимодействия и прочее.

Исследования, посвященные гравитационному осаждению [5], показывают, что снижение плотности сухих нанопорошков обусловлено действием дисперсионных (ван-дер-ваальсовых) сил притяжения. При прессовании частицы порошка подвергаются воздействиям, которые значительно превосходят как гравитационные, так и ван-дер-ваальсовы силы. Тем не менее мы покажем, что последние сохраняют свою высокую значимость и представляют собой один из главных факторов,

отвечающих за существование размерного эффекта в процессах компактирования нанопорошков.

В настоящей работе мы представим результаты моделирования процессов компактирования порошкового материала методом гранулярной динамики [6–8]. В целях качественного исследования численные эксперименты будут поставлены в $2D$ -геометрии: частицы сферической формы, одинакового диаметра d и обладают только двумя поступательными степенями свободы (без вращений). Контактные взаимодействия частиц описываются известными [7] законами упругого отталкивания (закон Герца)

$$\left(\frac{a}{d}\right)^3 = \frac{3f_e}{8d^2} \frac{1 - \sigma_p^2}{E}, \quad \left(\frac{|h|}{d}\right)^{3/2} = \frac{3f_e}{d^2} \frac{1 - \sigma_p^2}{E}, \quad (1)$$

и сухого трения (линеаризованный закон Катанео–Миндлина–Дересевича)

$$f_t = \min \left\{ \frac{4Ea\delta}{(2 - \sigma_p)(1 + \sigma_p)}; \mu f_e \right\}, \quad (2)$$

где $h = r - d$, r — расстояние между центрами частиц, a — радиус контактной площадки, f_e — сила упругого отталкивания, E — модуль Юнга взаимодействующих тел, σ_p — коэффициент Пуассона, f_t — сила трения, δ — тангенциальное смещение частиц, μ — коэффициент трения.

Энергия притяжения двух макроскопических сферических тел диаметром d , обусловленная действием ван-дер-ваальсовых сил, вычислена Гамакером [9]

$$E_a = \frac{-\pi^2}{6} \varepsilon n^2 d_0^6 \left[\frac{d^2}{r^2 - d^2} + \frac{d^2}{r^2} + 2 \ln \left(1 - \frac{d^2}{r^2} \right) \right], \quad (3)$$

где n — молекулярная плотность тел, ε — энергетический параметр межмолекулярного потенциала, d_0 — эффективный диаметр молекул. Расходимость энергии взаимодействия E_a при $r \rightarrow d$ связана с расходимостью межмолекулярного потенциала при уменьшении расстояния между центрами молекул до нуля: $\phi_0 = -2\varepsilon(d_0/r)^6$. Однако соприкосновение моделируемых макрочастиц не означает совмещения их пограничных молекул. Между последними остается промежуток

порядка диаметра d_0 . С учетом этого для силы притяжения сферических макрочастиц запишем:

$$f_a(r) = \frac{dE_a}{dr} = \frac{\pi^2}{3} \frac{\varepsilon d^6 (nd_0^3)^2}{(r + \alpha d_0)^3 [(r + \alpha d_0)^2 - d^2]}. \quad (4)$$

Коэффициент α определим таким образом, чтобы в пределе $r = d = d_0$ получить силу взаимодействия двух молекул: $f_0 = 12\varepsilon/d_0$. В итоге, полагая $nd_0^3 = \sqrt{2}$, получим алгебраическое уравнение на параметр α , численное решение которого дает $\alpha \cong 0.24$. При наличии контакта, т.е. для $r \leq d$, пренебрегая деформацией гранул в процессах прессования, мы будем полагать силу дисперсионного притяжения гранул постоянной и равной величине $f_{a,1} = f_a(d)$. Если не вводить в рассмотрение сил дисперсионного притяжения (4), то посредством перемасштабирования размер частиц d может быть исключен из уравнений движения. Это говорит о том, что силы упругого отталкивания и трения не могут привести к появлению размерных эффектов. При учете дисперсионных сил размер частиц становится значимым параметром.

Модельная ячейка имела форму прямоугольника с размером нижнего основания $x_{cell} = 20d$. Тестовые расчеты показали, что при такой ширине влияние размера модельной ячейки на свойства двумерной засыпки сферических частиц пренебрежимо мало. На боковые стороны модельной ячейки накладывались периодические граничные условия. Генерация начальных структур производилась двумя различными способами.

В первом способе от основания ячейки до высоты $y = x_{cell}$ формировался слой броуновски движущихся частиц плотностью $\rho_b = 0.25$. Под плотностью подразумевается двумерная безразмерная плотность $\rho = \pi d^2 N / (4S)$, где N — количество частиц, находящихся в выделенном „объеме“ S . В момент контакта с основанием ячейки, или с одной из уже уложенных ранее частиц, движущаяся частица мгновенно прилипает и становится частью формируемой засыпки. При выбывании частиц из броуновского слоя их количество тут же восполняется. Во втором способе частицы вводились в модельную ячейку сверху, по одной. Начальное горизонтальное смещение вводимой частицы было случайным. Частица двигалась вертикально вниз до попадания в „сферу притяжения“ одной из уложенных ранее частиц. Под „сферой притяжения“ подразумевается область, ограниченная радиусом обрезания

сил притяжения (4). После этого вводимая частица двигалась по кратчайшему расстоянию к ближайшей частице.

Частицы сформированных засыпок образуют „цепочечные“ структуры со средним координационным числом, в точности равным двум. При первом способе образуются относительно изотропные засыпки, в то время как при втором — структуры обладают ярко выраженной анизотропией (преимущественное расположение цепей — вертикальное). Чтобы исключить влияние краевых эффектов снизу и сверху, для дальнейшего анализа вырезалась средняя часть засыпки, содержащая 500 частиц. После этого на верхней и нижней границах, так же как и на боковых, вводились периодические граничные условия, и начинался процесс уплотнения.

Сжатие модельной ячейки осуществляли одновременным уменьшением высоты ячейки на величину $\Delta y = 0.1d$ и пропорциональным перемасштабированием высот всех частиц. После каждого сжатия определялось новое равновесное положение частиц. Данная процедура соответствует одноосному прессованию порошка в квазистатических условиях. Для численной реализации такого процесса использован безынерционный алгоритм: очередные смещения частиц полагались пропорциональными действующим силам. Численные оценки выполнены для значений параметров: $E = 382 \text{ GPa}$, $\sigma_p = 0.25$, $d_0 = 0.4 \text{ nm}$, $\varepsilon = 100k_B$, $\mu = 1$.

На рис. 1 в координатах „осевое давление ($p_y = -\sigma_{yy}$)-двумерная плотность“ представлены кривые уплотнения систем с размером частиц от 10 до 100 nm и для „реперной“ системы, под которой подразумевается модельная система без дисперсионных сил притяжения между частицами. Каждая из кривых на рис. 1 построена в результате усреднения по 1000 расчетов, соответствующих сжатию различных начальных реализаций соответствующей системы. Рисунок отчетливо демонстрирует размерный эффект в процессах компактирования нанопорошков: чем меньше размер частиц, тем большие давления необходимо прикладывать для достижения заданной плотности. Видно, что размерный эффект проявляется независимо от способа предварительной подготовки порошка: как для изотропных начальных конфигураций, создаваемых при использовании броуновского слоя, так и для анизотропных начальных структур (вертикальная засыпка частиц). В последнем случае формируются более „жесткие“ для вертикальной

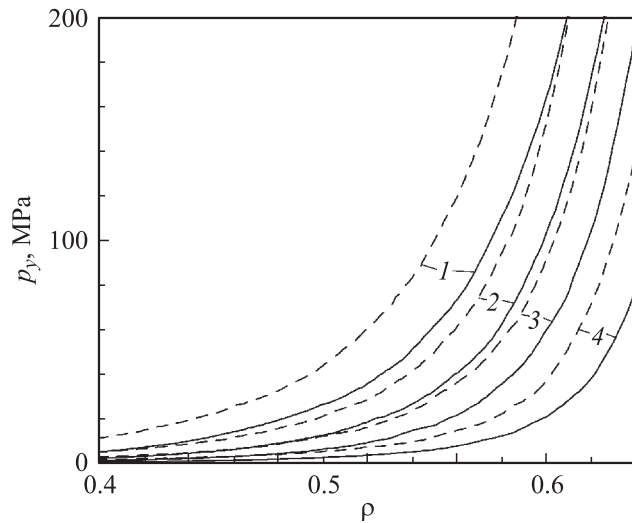


Рис. 1. Осевое давление в зависимости от плотности компакта для систем с размером частиц $d = 10$ nm (1), 30 (2), 100 nm (3) и для „реперной“ системы (4). Сплошные линии — изотропные начальные конфигурации; штриховые линии — анизотропные начальные конфигурации. Пояснения в тексте.

нагрузки структуры, что приводит к сдвигу кривых уплотнения в область более высоких значений осевого давления.

Наиболее заметные различия в относительных величинах осевого давления возникают в области невысоких плотностей, порядка $\rho = 0.5-0.6$ (рис. 2). В частности, для достижения плотности $\rho = 0.55$ при прессовании порошка с размером частиц $d = 10$ nm могут потребоваться на порядок более высокие давления, чем при прессовании порошка из крупных частиц. Общий характер кривых на рис. 2 может быть объяснен следующим образом. В начале прессования, при плотности $\rho \cong 0.34$, все системы при одинаковом способе предварительной подготовки имеют одинаковую структуру независимо от размера составляющих их частиц (плотность $\rho \cong 0.34$, среднее координационное число $\langle k \rangle = 2$). Различие в характере уплотнения обусловлено только более сильным адгезионным сцеплением меньших гранул. По мере уплотнения начинает накапливаться структурное различие систем. Так,

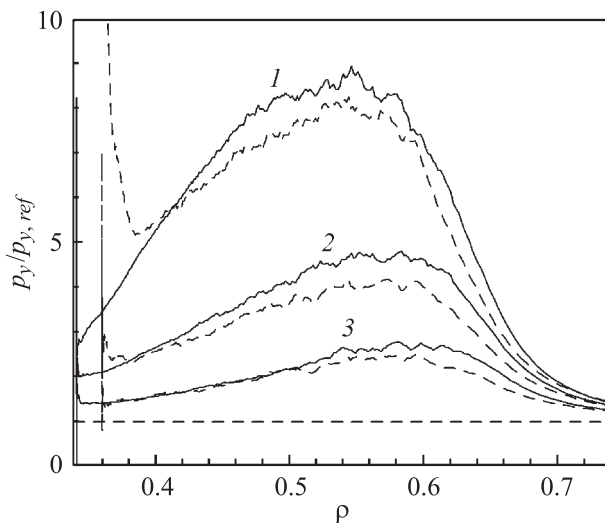


Рис. 2. Отношение осевых давлений в системах с размерами частиц $d = 10$ нм (1), 30 нм (2) и 100 нм (3) к осевому давлению в „реперной“ системе. Сплошные линии — изотропные начальные конфигурации; штриховые линии — анизотропные начальные конфигурации.

при плотности $\rho \cong 0.55$ в системе с диаметром частиц $d = 100$ нм среднее координационное число $\langle k \rangle \cong 2.22$, а в системе с $d = 10$ — $\langle k \rangle \cong 2.53$. Дальнейший рост внешнего давления до значений, многократно превышающих амплитуды дисперсионных сил притяжения, стирает различия между системами: отношение давлений в любых системах стремится к единице. Это приводит к наличию максимума на кривых, представленных на рис. 2, в диапазоне средних значений плотности.

Ситуация меняется при анализе различий в абсолютных единицах. Рис. 3 показывает, что максимальные различия в осевых давлениях исследованных систем реализуются при плотностях порядка $\rho = 0.7-0.8$ и достигают нескольких сотен МПа. Для сравнения можно заметить, что максимальная сила дисперсионного притяжения $f_{a,1}$ для частиц диаметром $d = 10$ нм соответствует давлению их притяжения всего око-

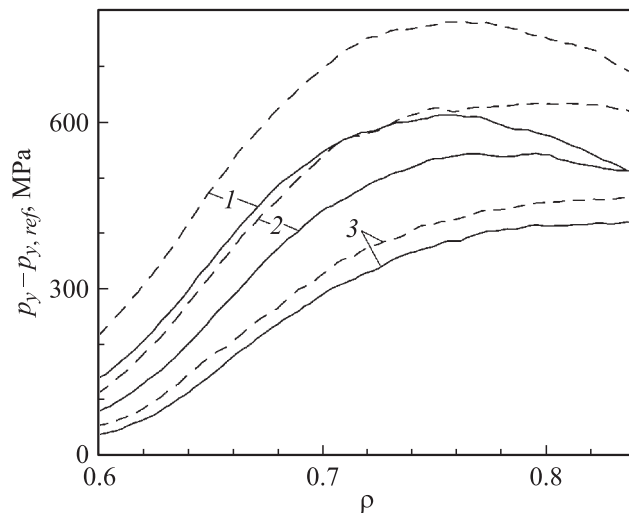


Рис. 3. Разность между осевыми давлениями в системах с размерами частиц $d = 10$ nm (1), 30 nm (2), 100 nm (3) и осевым давлением в „реперной“ системе. Обозначение линий см. на рис. 2.

ло 24 МПа. Это позволяет утверждать, что влияние дисперсионных сил притяжения выходит далеко за рамки их собственных амплитуд.

В результате проведенного исследования впервые методом гранулярной динамики изучен размерный эффект в процессах квазистатического компактирования нанопорошков при различных способах их предварительной подготовки. Выполненные расчеты показали, что дисперсионные межчастичные силы притяжения приводят к заметному ухудшению прессуемости мелкодисперсных порошков по сравнению с порошками из крупных частиц. Следовательно, описание и анализ размерного эффекта в процессах прессования нанопорошков должны осуществляться на основе учета сил дисперсионного притяжения.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (проект 09-08-00198), президиума Уральского отделения РАН (в рамках программы президиума РАН „Фундаментальные проблемы нелинейной динамики“, проект 09-П-2-1003), и Федеральной целевой программы

„Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы“.

Список литературы

- [1] Хрустов В.Р., Иванов В.В., Котов Ю.А., Кайгородов А.С., Иванова О.Ф. // Физика и химия стекла. 2007. Т. 33. В. 4. С. 625.
- [2] Болтачев Г.Ш., Волков Н.Б., Добров С.В., Иванов В.В., Ноздрин А.А., Паранин С.Н. // ЖТФ. 2007. Т. 77. В. 10. С. 58.
- [3] Филоненко В.П., Хвостанцев Л.Г., Баграмов Р.Х., Трусов Л.И., Новиков В.И. // Порошковая металлургия. 1992. № 4. С. 16.
- [4] Vassen R., Stöver D. // Powder Technology. 1992. V. 72. P. 223.
- [5] Yu A.B., Feng C.L., Zou R.P., Yang R.Y. // Powder Technology. 2003. V. 130. P. 70.
- [6] Cundall P.A., Strack O.D.L. // Geotechnique. 1979. V. 29. N 1. P. 47.
- [7] Agnolin I., Roux J.-N. // Phys. Rev. E. 2007. V. 76. P. 061302.
- [8] Luding S. // Granular Matter. 2008. V. 10. P. 235.
- [9] Hamaker H.C. // Physica. 1937. V. 4. N 10. P. 1058.