

06

## Компактирование и упругая разгрузка нанопорошков в рамках метода гранулярной динамики

© Г.Ш. Болтачев,<sup>1</sup> Н.Б. Волков,<sup>1</sup> Э.С. Двилис,<sup>2</sup> О.Л. Хасанов,<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Институт электрофизики УрО РАН  
620016, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup> Национальный исследовательский Томский политехнический университет,  
634050 Томск, Россия  
e-mail: grey@ier.uran.ru

(Поступило в Редакцию 27 сентября 2013 г. В окончательной редакции 27 марта 2014 г.)

Поведение наноразмерных порошков смоделировано методом гранулярной динамики. Упругое взаимодействие отдельных частиц описано в рамках стержневой модели контакта, которая является обобщением классического закона Герца и применима в случае относительно сильных деформаций частиц. Проанализированы процессы одностороннего сжатия/растяжения в жесткой матрице. Расчетные данные об упругих свойствах моделируемых систем сопоставлены с экспериментальными данными для оксидных нанопорошков. Моделирование разгрузки (растяжений) позволило разделить в общей деформации порошкового тела пластически необратимую часть и упругую составляющую. Исследовано влияние размера частиц на упругие свойства и конечную плотность компакта, оценены остаточные боковые напряжения в компактах после снятия осевой нагрузки и максимально достижимые плотности оксидных нанопорошков в области высоких давлений.

### Введение

Прессование нанопорошков является одним из обязательных этапов получения наноструктурированных материалов методами порошковой металлургии [1–4]. Теоретическое описание механических свойств порошковых тел при этом удобно проводить в рамках феноменологии сплошных сред. Континуальный подход, однако, предполагает использование „уравнения состояния“ гранулированной среды, в качестве которого выступает зависимость макроскопического предела текучести от эквивалентной деформации и плотности (закон упрочнения). Подобные уравнения состояния не могут быть определены в рамках феноменологического описания и должны вводиться независимо. Как правило, их определяют на основе предварительных экспериментальных данных [1,2]. При этом специфические особенности поведения исследуемых систем такие, например, как размерные эффекты в процессах компактирования [5,6] неизбежно окажутся всего лишь следствием применения различных уравнений состояния.

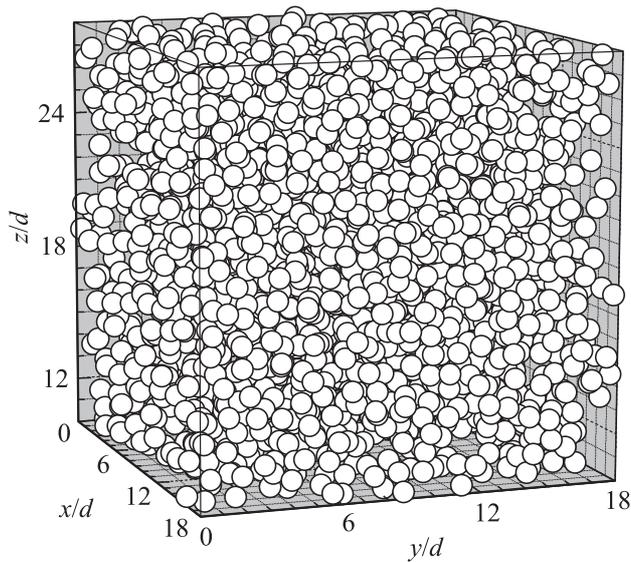
Перспективным подходом, позволяющим анализировать макроскопические свойства порошкового тела, отталкиваясь от характеристик составляющих данное тело частиц (их упругие свойства, законы межчастичных взаимодействий и т.д.), является активно развиваемое в последнее время моделирование методом гранулярной динамики [7,8]. Здесь также стоит отметить, что в качестве объектов наших исследований выступают оксидные нанопорошки ( $Al_2O_3$ ,  $Y_2O_3$ , YSZ и т.п.), получаемые в ИЭФ УрО РАН методами электрического взрыва проводников [9] и лазерного испарения мишеней [10,11]. Высокая степень сферичности, обусловленная переходом

через жидко-капельное состояние, и недеформируемость (прочность) отдельных частиц данных порошков [5,12] делают метод гранулярной динамики особенно привлекательным и многообещающим инструментом теоретического анализа.

Настоящая работа является продолжением исследований [6,13–15], посвященных двумерному моделированию. Здесь в отличие от указанных работ численные эксперименты выполнены на основе 3D-модели, представленной в работе [16]: частицы сферической формы, одинакового размера (диаметром  $d$ ) обладают поступательными и вращательными степенями свободы. Взаимодействие частиц включает законы контактного взаимодействия (модифицированный закон Герца, закон Катанео–Миндлина), а также дисперсионные силы притяжения и возможность образования/разрушения прочных межчастичных связей. Последние представляют собой места прочного сцепления, которое может происходить либо в результате высокотемпературной обработки порошка [8], либо при сильном прижатии частиц друг к другу в процессе компактирования [16].

### 1. Методика расчетов

Модельная ячейка имеет форму прямоугольной призмы с квадратным основанием ( $x_{cell} = y_{cell} = L_{cell}$ ). Для генерации начальных засыпок используется алгоритм, описанный в [16], который позволяет создавать изотропные и однородные структуры в виде связанных 3D-периодического кластера, состоящего их цепочек толщиной в 2 частицы (значение параметра  $r_{meso} = 2d$ ,  $d$  — диаметр частиц). Начальная высота  $z_{cell}$  модельной ячейки определяется количеством частиц  $N_p$  и требуемой



**Рис. 1.** Пример модельной системы: показана часть модельной ячейки (от  $z = 10d$  до  $z = 28d$ ) с начальной засыпкой, плотность  $\rho_0 = 0.24$ .

начальной плотностью  $\rho_0$ . Под плотностью  $\rho$  мы будем подразумевать относительную объемную долю твердой фазы, т.е.  $\rho = (\pi/6)N_p d^3 / V_{\text{cell}}$ , где  $V_{\text{cell}} = L_{\text{cell}}^2 z_{\text{cell}}$  — объем модельной ячейки.

Типичный вид модельной ячейки с начальным расположением частиц представлен на рис. 1. На боковых сторонах ячейки накладываются периодические граничные условия. Сжатие системы осуществляется одновременным уменьшением высоты модельной ячейки  $z_{\text{cell}}$  на 0.1% от текущего значения и пропорциональным перемасштабированием  $z$ -координат всех частиц. После каждого сжатия определяется новое равновесное положение частиц. Данная процедура соответствует одноосному прессованию порошка в квазистатических условиях. Для численной реализации такого процесса удобно использовать безынерционный алгоритм [7,16]: при известных силах  $\mathbf{f}^{(i)}$  вычисляются очередные смещения частиц  $\Delta \mathbf{r}^{(i)}$ , которые полагаются пропорциональными действующим силам

$$\Delta \mathbf{r}^{(i)} = k \mathbf{f}^{(i)}, \quad \mathbf{f}^{(i)} = \sum_j \mathbf{f}^{(ij)}. \quad (1)$$

Здесь  $\mathbf{f}^{(ij)}$  — полная сила, воздействующая на частицу  $i$  со стороны частицы  $j$ . Для задания конкретного значения общему для всех частиц коэффициенту пропорциональности  $k$  оценивалась максимальная сила  $\mathbf{f}^{(i)}$  в системе. Значение  $k$  устанавливалось таким, чтобы даже под действием этой максимальной силы смещение частицы не превосходило величины  $(d - r_{\text{eq}})/2$ , где  $r_{\text{eq}}$  — равновесное расстояние между двумя частицами, соответствующее равенству сил дисперсионного притяжения и упругого отталкивания. Смещение отдельных частиц определялось также характером изменения сил при их

перемещении: частица  $i$  перемещалась не далее положения, где достигался минимум абсолютной величины суммарной внешней силы  $\mathbf{f}^{(i)}$ . Данный алгоритм, как показали проведенные расчеты, позволяет на каждом шаге сжатия устойчиво находить новое положение равновесия моделируемой системы.

Наибольший интерес для целей сопоставления с экспериментальными данными представляет усредненный по модельной ячейке тензор напряжений  $\sigma_{ij}$ , который рассчитывался по известному выражению [7]

$$\sigma_{ij} = \frac{-1}{V_{\text{cell}}} \sum_{k < l} f_i^{(kl)} r_j^{(kl)}, \quad (2)$$

где суммирование проводится по всем парам взаимодействующих частиц  $k$  и  $l$ ,  $\mathbf{r}$  — вектор, соединяющий центры рассматриваемых частиц. Силовые характеристики межчастичных взаимодействий описываются соотношениями [16]:

$$f_a(r) = \frac{\pi^2}{3} \frac{(nd_0^3)^2 \varepsilon d^6}{(r + \alpha d_0)^3 [(r + \alpha d_0)^2 - d^2]^2}, \quad r = |\mathbf{r}|, \quad (3)$$

$$\frac{f_e(r)}{Ed^2} = \frac{(h/d)^{3/2}}{3(1-v^2)} - \frac{\pi}{4} \frac{k_r(1-v)}{(1-2v)(1+v)} \times \left[ \frac{h}{d} + \ln \left( 1 - \frac{h}{d} \right) \right], \quad h = d - r, \quad (4)$$

$$f_t(\delta) = \min \left\{ \frac{4Ea\delta}{(2-v)(1+v)}, \mu f_e, \pi a^2 \sigma_b \right\}, \quad a = \frac{\sqrt{hd}}{2}, \quad (5)$$

$$M_p(\theta_p) = \min \left\{ \frac{8Ea^3}{3(1+v)} \theta_p, \mu M(a), \frac{\pi}{2} a^3 \sigma_b \right\}, \quad M(a) = -2\pi \int_0^a \sigma_n(r) r^2 dr, \quad (6)$$

$$M_r(\theta_r) = \min \left\{ \frac{4}{3} \frac{Ea^3}{1-v^2} \theta_r, \frac{1}{3} a f_e \right\}. \quad (7)$$

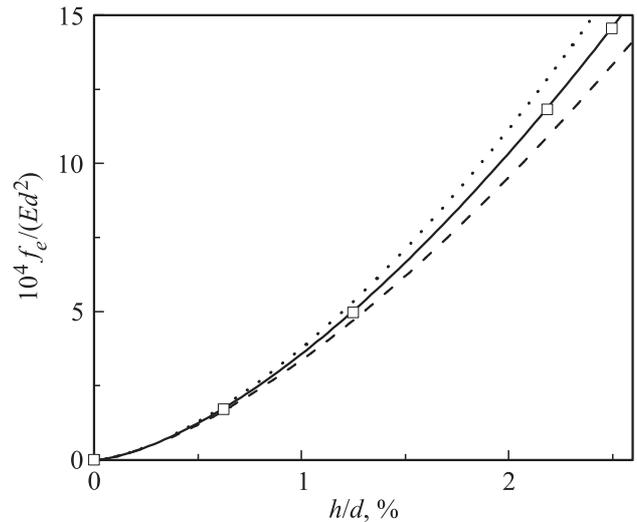
Здесь модифицированная формула Гамакера (3) определяет силу дисперсионных притяжений  $f_a$  [14], модифицированный закон Герца (4) — стержневая модель [15,17,18] — силу  $f_e$  упругого отталкивания частиц, линейризованный закон Катанео–Миндлина (5) — тангенциальное взаимодействие прижатых частиц (силы „трения“) [19]; линейризованный закон Егера (6) — момент  $M_p$  поверхностных сил, возникающий при взаимном вращении прижатых частиц вокруг контактной оси на угол  $\theta_p$  [20], закон Лурье (7) — момент  $M_r$  поверхностных сил, возникающий при изгибе контактной оси на угол  $\theta_r$  (только при наличии прочной связи между частицами) [21]. В представленных соотношениях  $\varepsilon$  и  $d_0$  — энергетический и размерный параметры межмолекулярных сил,  $\alpha$  — коэффициент, определяющий

минимальный зазор между соприкасающимися частицами ( $r = d$ ), и устанавливающий, таким образом, максимальную силу адгезионного сцепления ( $f_{a,max} = f_a(d)$ ),  $E$  и  $\nu$  — модуль Юнга и коэффициент Пуассона частиц,  $k_r$  — весовой множитель „стержневой“ вклада,  $\delta$  — тангенциальное смещение контактной площадки,  $a$  — радиус контактной площадки,  $\mu$  — коэффициент трения,  $\sigma_b$  — критическое напряжение сдвига, которое характеризует сдвиговую прочность материала,  $\sigma_n$  — нормальные напряжения на контактной поверхности.

Появление/разрушение прочной связи между частицами описывается с помощью параметра  $\Delta r_{ch}$ , который характеризует необходимое прижатие частиц [16]. Принимается, что уменьшение расстояния  $r$  между центрами частиц до значения  $r_{min} < d - \Delta r_{ch}$  инициирует образование прочного сцепления. После образования прочной связи между частицами дальнейшее сжатие (при уменьшении  $r$ ) продолжает соответствовать упругому взаимодействию (4), а при растяжении (увеличение  $r$ ) имеем линейную взаимосвязь силы  $f_e$  и расстояния  $r$  вплоть до значения  $r' = r_{min} + \Delta r_{ch}$ . При  $r > r'$  вводится частичное разрушение контакта, которое описывается увеличением параметра  $r_{min}$ , так чтобы разность  $r - r_{min}$  оставалась равна своему максимальному значению  $\Delta r_{ch}$ . Полное разрушение контакта между частицами происходит при растяжении до значения  $r = d$ . С появлением прочного сцепления между частицами ограничения в соотношениях (5) и (6), связанные с коэффициентом трения  $\mu$ , снимаются.

В качестве материала частиц подразумевается оксид алюминия в  $\alpha$ -фазе, для которого принято  $E = 382$  ГПа,  $\nu = 0.25$ ,  $nd_0^3 = \sqrt{2}$ ,  $d_0 = 0.392$  нм [14],  $\varepsilon = 1224k_B$  [16]. Значения других параметров:  $L_{cell} = 18d$ ,  $N_p = 8000$ ,  $\rho_0 = 0.24$ ,  $\mu = 0.1$ ,  $\Delta r_{ch} = 0.008d$ ,  $\sigma_b = 0.018E$ . При этом, как показано в [16], где полагалось  $k_r = 1$ , модель удовлетворительно воспроизводит данные натуральных экспериментов [6] об одноосном компактировании нанопорошков оксида алюминия.

Необходимо отметить, что стержневая модель (4) не является строгим решением соответствующей упругой задачи, поэтому в настоящем исследовании мы в отличие от работ [15–18] вводим в уравнение (4) весовой множитель  $k_r$ , который должен определяться по экспериментальным, или иными сведениям о взаимодействии наноразмерных частиц. В частности, упругое поведение сфер моделировалось в рамках метода конечных элементов в работах [22,23]. Сопоставление стержневой модели (4) с данными [23] представлено на рис. рис. 2. В работе [22] моделирование проведено в более узком диапазоне сближений частиц (максимальные значения  $h/d$  не намного превышают 1%), а количественное сопоставление с результатами данной работы затруднено наличием размерной ошибки в итоговых аппроксимационных выражениях (ур. (8), (9) в [22]). Рис. 2 показывает, что оригинальная стержневая модель ( $k_r = 1$ ) несколько завышает силу упругого отталкивания, в то время как, при значении весового множителя  $k_r = 0.5$  наблюдается



**Рис. 2.** Сила упругого отталкивания частиц в зависимости от величины прижатия ( $h = d - r$ ). Точки — данные [23]. Линии построены по уравнению (4) для коэффициента Пуассона, соответствующего работе [23],  $\nu = 0.1$ : штриховая —  $k_r = 0$  (закон Герца), сплошная —  $k_r = 0.5$ , пунктирная —  $k_r = 1.0$  (стержневая модель работ [15,17,18]).

замечательное согласие расчетов по уравнению (4) с данными работы [23]. Здесь, однако, стоит заметить, что контактное взаимодействие двух частиц в порошковой засыпке может зависеть от многих факторов и, в частности, от расположения других соседних частиц, контактирующих с первыми двумя [24]. Наличие всего двух диаметрально противоположных соседей относительно выбранной частицы (именно эта ситуация соответствует граничным условиям моделирования в работах [22,23]) нельзя назвать типичным случаем расположения частиц в порошковом компакте. Обычно порошковые структуры характеризуются средним координационным числом  $\bar{k}$ , существенно превышающим 2. Например, структуре RCP (Random Close Packing) соответствует  $\bar{k} \sim 6$  [25]. Более стесненные условия вокруг выбранной частицы могут привести к более „жесткой“ реакции на ее контактах. Поэтому усредненное контактное взаимодействие в достаточно плотных порошковых структурах может соответствовать более высоким значениям весового множителя  $k_r$ , чем 0.5. В следующих разделах мы проанализируем влияние „стержневого вклада“, т. е. величины  $k_r$ , на макрохарактеристики порошкового тела, и проведем сопоставление его упругих свойств на стадии разгрузки с имеющимися экспериментальными данными.

## 2. Экспериментальные данные

Упругие свойства ряда оксидных нанопорошков исследованы в работах [26,27]. К сожалению, порошки оксида алюминия, получаемые с помощью метода электрического взрыва проводников [6,9] (со сферическими частицами диаметром 10–40 нм), в этих работах не

Экспериментальные данные о плотностях порошка S30CR работы [27] при одноосном сжатии до величины осевого давления  $p_z$  (плотность  $\rho_p$ ) и последующей осевой разгрузке (плотность  $\rho_u$ );  $\Delta\rho_{el} = \rho_p - \rho_u$ ,  $(dp_z/d\rho)_{el} = p_z/\Delta\rho_{el}$

$p_z$ , МПа	$\rho_p$ , %	$\rho_u$ , %	$\Delta\rho_{el}$ , %	$(dp_z/d\rho)_{el}$ , GPa
154	38.84	38.47	0.37	41.6
217	41.44	40.98	0.46	47.2
314	43.34	42.65	0.69	45.5
387	45.15	44.35	0.80	48.4
465	46.46	45.64	0.82	56.7
553	47.70	46.73	0.97	57.0
621	48.65	47.71	0.94	66.1
699	49.55	48.58	0.97	72.1
775	50.32	49.42	0.90	86.1

изучались. Поэтому прямое количественное сопоставление представленной выше теоретической модели с экспериментальными данными [26,27] невозможно. Мы ограничимся качественным сопоставлением, для чего будем использовать наиболее близкий по составу и размеру частиц порошок, а именно порошок алюмомагнезиальной шпинели, обозначенный в [27] как „S30CR“. Удельная площадь поверхности данного порошка, измеряемая BET-методом, составляет  $S_{BET} = 30 \text{ m}^2/\text{g}$ , что при плотности сферических частиц  $\rho_m \sim 4 \text{ g/cm}^3$  дает для их диаметра  $d_{BET} = 50 \text{ nm}$ .

Данные об изменении плотности порошка S30CR в процессах одноосного нагружения и разгрузки в жесткой матрице, ограничивающей боковые смещения, представлены в таблице. Здесь  $p_z = -\sigma_{zz}$  — осевое давление,  $\rho_p$  — достигаемое при этом давлении значение плотности,  $\rho_u$  — разгрузочная плотность, реализуемая в конце стадии упругой разгрузки от заданного уровня  $p_z$ . Зависимость плотности от давления на стадиях упругих разгрузок была близка к линейной, поэтому упругие свойства порошка однозначно характеризует производная  $(dp_z/d\rho)_{el}$ , которая вычисляется как отношение  $p_z/\Delta\rho_{el}$ , где  $\Delta\rho_{el} = \rho_p - \rho_u$  — изменение плотности на стадии упругой разгрузки.

Нанопорошки оксида алюминия [6], полученные по методу электрического взрыва проводников, характеризуются логнормальным распределением частиц по размерам

$$f(x) = \frac{1}{x\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\mu - \ln x)^2}{2\sigma^2}\right], \quad (8)$$

с параметром  $\sigma = 0.47$ . Как показано в работе [16], адекватным прообразом реального нанопорошка в рамках метода гранулярной динамики является модельная монодисперсная система, диаметр частиц которой соответствует максимальному значению функции распределения (8) для заданного порошка (наиболее вероятное значение диаметра  $d_{m.p.}$ ). Нетрудно убедиться, что диа-

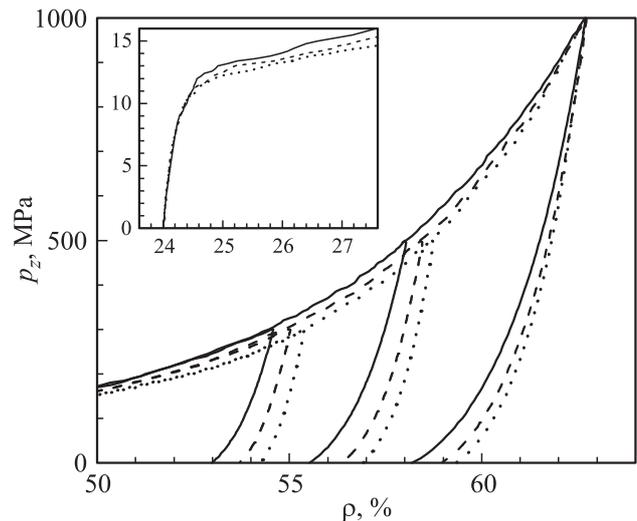
метр  $d_{BET}$ , определяемый через удельную поверхность,

$$d_{BET} = \frac{6}{\rho_m S_{BET}} = \frac{\langle d^3 \rangle}{\langle d^2 \rangle}, \quad (9)$$

для распределения (8) не совпадает с величиной  $d_{m.p.}$ . При  $\sigma = 0.47$ , в частности, получаем  $d_{m.p.} = d_{BET}/2.17$  [6]. Полученные нами данные лазерной дифракции для порошка S30CR показывают, что для него распределение частиц по размерам также удовлетворительно описывается функцией (8) с близким значением параметра  $\sigma$  и размером частиц  $d_{m.p.} \sim 40 \text{ nm}$ . Следует однако отметить, что порошок S30CR, полученный по методу химического синтеза, сильно агломерирован, что является достаточно характерной чертой данного метода. Наличие прочных агломератов может существенно завышать измеряемые лазерной дифракцией размеры частиц. Независимое моделирование упаковки и высокотемпературной консолидации частиц алюмомагнезиальной шпинели, выполненное по алгоритму Ичикавы [28], показывает, что пористая структура порошка S30CR наиболее хорошо воспроизводится при размере частиц  $d_{m.p.} \sim 20 \text{ nm}$ . В итоге в рамках настоящей работы для качественного сопоставления с порошком S30CR будет использована модельная монодисперсная система, размер частиц которой подобран на основании диаметра  $d_{BET} = 50 \text{ nm}$ , т. е.  $d = d_{BET}/2.17 = 23 \text{ nm}$ .

### 3. Влияние „стержневого“ вклада

На рис. 3 представлены расчетные кривые монотонного нагружения (от начальной плотности  $\rho_0 = 0.24$ ) и

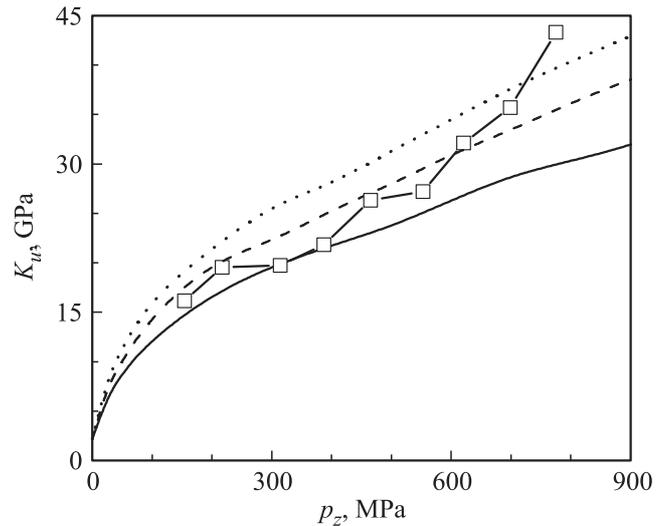


**Рис. 3.** Кривые монотонного нагружения и упругой разгрузки от значений осевого давления  $p_z = 0.3, 0.5$  и  $1.0 \text{ GPa}$  для модельной системы с диаметром частиц  $d = 23 \text{ nm}$ . Сплошные линии — для значения  $k_r = 0$  (закон Герца для упругого отталкивания частиц); штриховые линии —  $k_r = 1$  (стержневая модель); пунктирные линии —  $k_r = 2$  (удвоение стержневого вклада). На вставке показана область начального уплотнения, вблизи начальной плотности  $\rho_0 = 0.24$ .

упругих разгрузок (от выбранных уровней осевого давления  $p_z$ ) для модельной системы с диаметром частиц  $d = 23 \text{ nm}$  при различных значениях коэффициента  $k_r$ . На начальном этапе уплотнения (см. вставку на рисунке) три представленные системы ( $k_r = 0$  — герцевский контакт,  $k_r = 1$  — стержневая модель,  $k_r = 2$  — удвоение стержневого вклада) ведут себя одинаково. После достижения давлением уровня  $p_z \sim 11\text{--}12 \text{ MPa}$  происходит переход от начальной стадии быстрого роста осевого давления к относительно пологому участку на зависимости  $p_z(\rho)$ , где реализуется интенсивное „пластическое“ уплотнение (с макроскопической точки зрения), которое сопровождается существенной перегруппировкой частиц на микроуровне. Видно, что граница этого перехода зависит от параметра  $k_r$ . Относительно „мягкое“ герцевское контактное взаимодействие ( $k_r = 0$ ) соответствует более высокому давлению перехода к „пластичной“ стадии. Дальнейшее уплотнение вплоть до давлений в  $300\text{--}500 \text{ MPa}$  приводит к усилению данного различия — кривые монотонного нагружения  $p_z(\rho)$  для систем с меньшим значением  $k_r$  соответствуют более высоким давлениям при одинаковой плотности. Проведенный анализ показывает, что это связано с размером контактных зон между частицами. Увеличение коэффициента  $k_r$ , т. е. увеличение стержневого вклада в законе контактного взаимодействия (4), приводит к уменьшению сближения частиц  $h$  при заданном нагружении системы — контакты становятся более „жесткими“. Это в свою очередь приводит к уменьшению радиуса контактной площадки  $a$ , и, следовательно, к уменьшению средних сил „трения“ в законах (5) и (6).

С ростом внешнего нагружения ( $p_z$ ) вклад тангенциальных сил „трения“ в тензор напряжений (2) снижается — основной вклад дают силы нормальных взаимодействий. Это приводит к сближению кривых нагружения  $p_z(\rho)$  и, как показывает рис. 3, к их полному совпадению при  $p_z = 1.0 \text{ GPa}$ . Однако при этом возрастает различие в поведении моделируемых систем на стадиях упругой разгрузки. Системы с более „жестким“ контактным взаимодействием (большие значения  $k_r$ ) демонстрируют и более „жесткое“ упругое поведение на макроуровне: меньшие значения  $\Delta\rho_{el}$ , более высокие значения производной ( $dp_z/d\rho$ ). В результате различие по конечной плотности  $\rho_u$  (после снятия внешней нагрузки) для систем с  $k_r = 0$  и  $k_r = 2$  остается примерно постоянным порядка 1.5%.

На стадиях упругой разгрузки модельные системы, представленные на рис. 3, демонстрируют нелинейную зависимость  $p_z(\rho)$ , что связано с нелинейностью закона межчастичных взаимодействий (4). При этом изменения плотности  $\Delta\rho_{el}$ , отвечающие упругим участкам, существенно в 2–3 раза превосходят соответствующие экспериментальные данные, представленные в таблице. Данные различия связаны, скорее всего, со сложной морфологией частиц порошка алюмомагнезиальной шпинели [27]. В частности, форма частиц далека от идеально-сферической, поэтому их взаимодействие (в отличие



**Рис. 4.** Макроскопический коэффициент упругости (10), характеризующий упругую разгрузку порошкового тела, в зависимости от осевого давления  $p_z$ . Линии: модельные системы при значении  $k_r = 0$  (сплошные),  $k_r = 1$  (штриховые) и  $k_r = 2$  (пунктирные). Точки: экспериментальные данные для нанопорошка S30CR.

от упругих сфер) не описывается законом Герца в пределе малых деформаций. По-видимому, при разгрузке порошка S30CR площадь межчастичных контактов меняется незначительно, и, как следствие, межчастичное взаимодействие соответствует линейному закону, что проявляется на макроуровне в постоянстве производной ( $dp_z/d\rho$ ). Модельные системы демонстрируют подобное поведение лишь в самом начале стадий разгрузки, где, как показывает рис. 3, зависимость  $p_z(\rho)$  также близка к линейной. В связи с этим представляет интерес сопоставить начальную упругость модельных систем на стадиях разгрузки с экспериментальными данными для порошка S30CR. Данное сопоставление для макроскопического коэффициента упругости, определяемого как

$$K_u = \rho \left( \frac{dp_z}{d\rho} \right), \quad (10)$$

продемонстрировано на рис. 4. Рисунок показывает, что модельные системы близки по величине коэффициента  $K_u$  к свойствам порошка S30CR. Более того, при значении  $k_r = 1.0$ , т. е. для стержневой модели контакта, представленной в работах [15,17,18], наблюдается удовлетворительное количественное согласие (за исключением лишь последней экспериментальной точки). Конечно, данное сопоставление нельзя считать строгим экспериментальным обоснованием стержневой модели. Для ее однозначной верификации необходимы сведения по упругим свойствам порошков с частицами сферической формы. Однако в настоящее время такие сведения отсутствуют, поэтому, по крайней мере, до их появления мы можем считать стержневую модель (с коэффициентом  $k_r = 1$ ) достаточно обоснованной.

#### 4. Размерные эффекты в процессах одноосного уплотнения нанопорошков

Моделирование стадий упругой разгрузки позволяет разделить в общей деформации модельной ячейки различные составляющие: нелинейно-упругую часть ( $\Delta\rho_{el}$ ) и остаточную, пластично-необратимую, часть (разгрузочная плотность  $\rho_u$ ). Для этой цели были выполнены расчеты для пяти модельных систем, с размером частиц  $d = 10, 15, 23, 34$  и  $50$  nm, в широком интервале осевых давлений  $p_z$  вплоть до значений  $p_z = 5.0$  GPa. Конечно, при квазистатических условиях в экспериментальных установках сложно получить давления выше 2 GPa. Это связано с ограничениями, которые диктуются прочностными свойствами материалов, используемых для изготовления пресс-форм [4,29,30]. Однако использование импульсных способов нагружения, особенно в схемах радиального прессования [3,31], позволяет обойти данные ограничения.

Полученные для модельных систем зависимости  $\Delta\rho_{el}(p_z)$  выявляют заметный размерный эффект: величина упругой разгрузки  $\Delta\rho_{el}$  довольно сильно зависит от размера частиц. Уменьшение размера частиц приводит к росту влияния сил дисперсионных притяжений (3), что обеспечивает образование более прочных агломератов. В свою очередь, повышение прочности межчастичных сцеплений приводит на макроуровне к более „жесткому“ поведению системы на стадиях разгрузки, т.е. к меньшим значениям  $\Delta\rho_{el}$ . Интересно отметить, что различие в кривых  $\Delta\rho_{el}(p_z)$  сохраняется и даже увеличивается вплоть до давлений в 5 GPa, где, в частности, для системы с  $d = 50$  nm получено  $\Delta\rho_{el} = 14.0\%$ , а при  $d = 10$  nm —  $\Delta\rho_{el} = 10.8\%$ . Это качественно отличает представленные результаты от аналогичных результатов при 2D-моделировании [15], где различие между соответствующими кривыми, во-первых, составляло 1–2% и, во-вторых, практически исчезало при давлении в 5 GPa. Отметим, что для частиц диаметром  $d = 10$  nm, давление, соответствующее притяжению частиц за счет дисперсионных сил притяжения, составляет  $p_a = f_a(d)/d^2 \sim 300$  МПа. Таким образом, влияние дисперсионных сил на механические свойства порошковых компактов выходит далеко за рамки их непосредственных амплитуд.

Разгрузочная плотность  $\rho_u$ , которая является мерой пластично-необратимой части деформации модельных систем, совместно с плотностью  $\rho_p$ , которая характеризует полную деформацию при заданном давлении, в зависимости от величины  $p_z$  представлены на рис. 5. При малых давлениях, когда упругий вклад  $\Delta\rho_{el}$  мал, кривые  $\rho_p(p_z)$  и  $\rho_u(p_z)$  практически совпадают. Здесь наблюдается известный из экспериментальных исследований размерный эффект в процессах компактирования нанопорошков [5,6,16]: чем меньше размер частиц, тем ниже плотность компакта при заданном уровне дав-

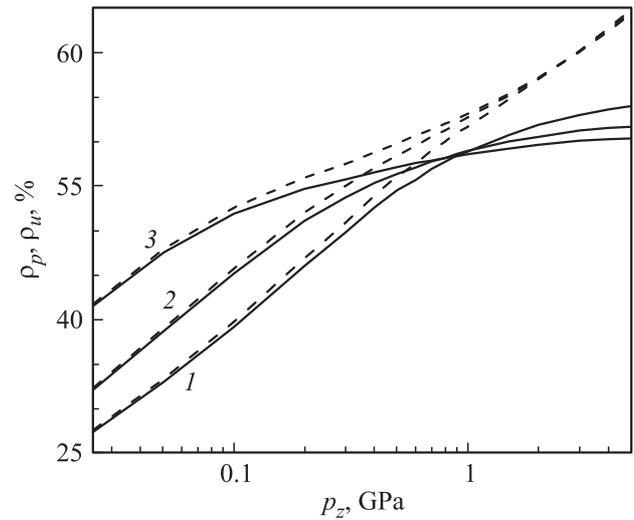


Рис. 5. Плотность  $\rho_p$ , достигаемая под давлением (штриховые линии), и разгрузочная плотность  $\rho_u$  (сплошные линии) в зависимости от приложенного осевого давления для модельных систем с размером частиц:  $d = 10$  (1), 23 (2) и 50 nm (3);  $k_r = 1$ .

лений. Повышение давления  $p_z$  до 1 GPa приводит к исчезновению данного эффекта: кривые  $\rho_u(p_z)$  сходятся. Подобное поведение модельных систем — результат достаточно точного воспроизведения развитой в работе [16] теоретической моделью экспериментальных данных [6] по одноосному компактированию нанопорошков на основе оксида алюминия. Дальнейшее повышение осевого давления, как показывает рис. 5, приводит к интересному эффекту. Кривые  $\rho_p(p_z)$  продолжают сближаться, вплоть до полного слияния (в масштабе рисунка), что свидетельствует, казалось бы, об исчезновении размерного эффекта. Однако, в виду различного поведения модельных систем на стадии упругой раз-

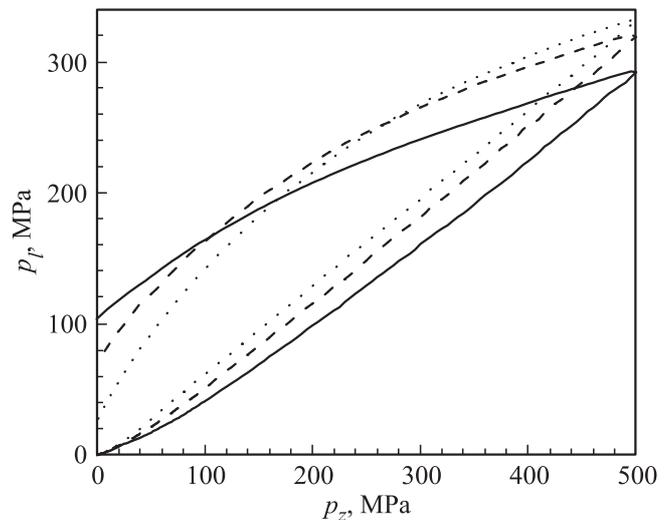


Рис. 6. Боковое давление  $p_l = -(\sigma_{xx} + \sigma_{yy})/2$  в зависимости от осевого ( $p_z$ ) для систем с размером частиц  $d = 10$  (сплошные), 23 (штриховые) и 50 nm (пунктирные).

грузки кривые  $\rho_u(p_z)$  после пересечения при  $p_z \sim 1$  ГПа вновь расходятся. Причем в области высоких давлений наблюдается обратный размерный эффект: системам с меньшим размером частиц соответствуют более высокие значения конечной (разгрузочной) плотности при заданном уровне осевой нагрузки  $p_z$ . Так, при  $p_z = 5$  ГПа представленные на рис. 5 расчеты дают  $\rho_u \sim 64.0\%$  для системы с  $d = 10$  нм и  $\rho_u \sim 60.4\%$  для системы с  $d = 50$  нм.

В целом плотности всех исследованных систем даже при давлении в 5 ГПа существенно ниже максимальной плотности регулярных упаковок для сфер  $\rho_{ncp} \sim 74\%$ . Анализ показывает, что среднее координационное число  $\bar{k}$  под давлением  $p_z = 5$  ГПа близко к 8, а после разгрузки снижается до значений 6.5 ( $d = 10$  нм), 5.4 ( $d = 50$  нм). Таким образом, после разгрузки от значения  $p_z = 5$  ГПа исследованные системы по своим характеристикам довольно близки к RCP-структурам, для которых  $\rho_{RCP} \sim 0.64$  и  $\bar{k} \sim 6$  [25].

Важной характеристикой механического поведения порошковых компактов является боковое давление, появляющееся при наложении осевой нагрузки в жесткой матрице. Во-первых, информация о боковом давлении необходима для анализа напряжений, которым будет подвергаться матрица, и, следовательно, для оценки необходимых прочностных свойств, которыми она должна обладать. Во-вторых, величина боковых напряжений может быть использована для оценки упругого последствия в поперечном направлении, которое зачастую приводит к появлению трещин и сколов в процессах извлечения компактов из пресс-формы [32]. Изменение бокового давления  $p_l = -(\sigma_{xx} + \sigma_{yy})/2$ , генерируемого порошковой заготовкой при ее одноосном сжатии и последующей разгрузке, показано на рис. 6. На стадии нагружения размерный эффект выражен достаточно слабо: различие по боковому давлению для систем с  $d = 10$  и 50 нм составляет около 14% при  $p_z = 500$  МПа. Отношение бокового давления к осевому при этом близко к 0.6, что дает для макроскопического коэффициента Пуассона порошкового тела значение 0.375. Отметим, что большие значения боковых напряжений здесь соответствуют системам с большим размером частиц. Ситуация кардинально меняется на стадиях упругой разгрузки. По остаточному боковому давлению  $p_{l,0}$ , когда осевая нагрузка полностью снимается ( $p_z \rightarrow 0$ ), исследованные модельные системы отличаются в несколько раз. Причем здесь большими значениями  $p_{l,0}$  характеризуются системы с меньшим размером частиц. С увеличением осевого давления, достигаемого на стадии нагружения, остаточное боковое давление в системах с относительно крупными частицами выходит на уровень некоторого „насыщения“:  $p_{l,0} \sim 35$  МПа при  $d = 50$  нм и 70 МПа при  $d = 34$  нм. В то же время в системе с  $d = 10$  нм остаточное боковое давление неуклонно растет вплоть до самых высоких давлений  $p_z$  (в наших расчетах это — 5 ГПа), где величина  $p_{l,0}$  составляет уже 323 МПа.

## Заключение

Перечислим основные результаты настоящей работы:

1. Показано, что развитая в работах [15,17,18] стержневая модель при введении весового коэффициента со значением  $k_r = 0.5$  позволяет с высокой точностью описать данные о нормальном взаимодействии упругих сфер [22,23], полученные в рамках моделирования с использованием метода конечных элементов. Геометрия моделирования в работах [22,23] соответствует линейной цепочке сфер, в которой каждая частица взаимодействует с двумя диаметрально противоположными соседями. Данная геометрия с координационным числом  $\bar{k} = 2$  нехарактерна для порошковых структур, где частицы, как правило, находятся в более стесненных условиях, например, со значением  $\bar{k} \sim 6$  (RCP-структуры [25]). Поэтому величину  $k_r = 0.5$  можно рассматривать как оценку снизу для усредненного взаимодействия частиц в компактируемом порошке.

2. Проанализировано влияние стержневого вклада в законе контактного взаимодействия отдельных частиц на макроскопические свойства порошкового тела. При весовом коэффициенте  $k_r = 1$  обнаружено удовлетворительное согласие с экспериментальными данными [26,27] о макроскопическом коэффициенте упругости  $K_u = \rho(dp_z/d\rho)$ , характеризующем порошковое тело в условиях одноосного сжатия–разгрузки.

3. Из суммарной деформации модельной ячейки при одноосном нагружении в жесткой матрице выделены и проанализированы различные вклады: упруго-обратимый (изменение плотности на стадии упругой разгрузки  $\Delta\rho_{el}$ ) и необратимо-пластичный (разгрузочная плотность  $\rho_u$ ). Зависимости  $\Delta\rho_{el}$  от осевого давления  $p_z$  демонстрируют сильный размерный эффект: уменьшение размера частиц моделируемой системы приводит к заметному снижению упругого последствия  $\Delta\rho_{el}$  при заданном  $p_z$ . Так, при  $p_z = 1.0$  ГПа для системы с  $d = 50$  нм получено  $\Delta\rho_{el} \sim 4.6\%$ , а при  $d = 10$  нм — почти вдвое ниже 2.8%. Интересно отметить, что различия в упругом последствии исследованных монодисперсных модельных систем (с размером частиц  $d = 10, 15, 21, 34$  и 50 нм) не исчезают, а даже увеличиваются (по абсолютной величине) с ростом осевых нагрузок вплоть до  $p_z = 5.0$  ГПа. При этом межчастичные взаимодействия, обусловленные внешним воздействием ( $p_z$ ), в среднем уже более чем на порядок превосходят силы дисперсионных притяжений, ответственных за появление размерных эффектов.

4. На зависимостях разгрузочной плотности от осевого давления  $\rho_u(p_z)$  при  $p_z \sim 1.0$  ГПа обнаружено изменение размерного эффекта на противоположный. Если при давлениях  $p_z < 1.0$  ГПа уменьшение размера частиц соответствует снижению достигаемой конечной плотности ( $\rho_u$ ) компакта — феномен, известный из экспериментальных исследований [6,16], то в области высоких давлений проведенные расчеты прогнозируют обратное поведение. При этом, однако, различие по

величине  $\rho_u$  для систем с  $d = 10$  и  $50$  nm не превышает 4%. Сами же величины разгрузочных плотностей  $\rho_u$  лежат в диапазоне 60–64%, что совместно со значениями среднего координационного числа ( $\bar{k} \sim 6$ ) близко к аналогичным характеристикам RCP-структур.

5. Произведена оценка остаточных боковых напряжений  $p_{l,0}$  в нанопорошковых компактах. Зависимости  $p_{l,0}(p_z)$  также демонстрируют сильный размерный эффект, усиливающийся с ростом осевых нагрузок. Так, при  $p_z = 1.0$  GPa остаточные боковые давления в модельных системах с размерами частиц  $d = 10$  и  $50$  nm составляют 176 и 30 МПа соответственно. При  $p_z = 5.0$  GPa боковое давление в системе с  $d = 10$  nm достигает уже 323 МПа и продолжает увеличиваться, в то время как в системе с  $d = 50$  nm боковое давление перестает расти и стабилизируется на уровне в 33–35 МПа.

Авторы благодарны А. Беккеру (A.V. Bekker) за предоставления численных данных, представленных на рис. 2.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 12–08–00298) и Минобрнауки РФ (госзадание „Наука“).

## Список литературы

- [1] Штерн М.Б., Сердюк Г.Г., Максименко Л.А., Трухан Ю.В., Шуляков Ю.М. Феноменологические теории прессования порошков. Киев: Наук. думка, 1982. 140 с.
- [2] Болтачев Г.Ш., Волков Н.Б., Добров С.В., Иванов В.В., Ноздрин А.А., Паранин С.Н. // ЖТФ. 2007. Т. 77. Вып. 10. С. 58–67.
- [3] Болтачев Г.Ш., Волков Н.Б., Иванов В.В., Паранин С.Н. // ПМТФ. 2008. № 2. С. 211–215.
- [4] Olevsky E.A., Bokov A.A., Boltachev G.Sh., Volkov N.B., Zayats S.V., Ilyina A.M., Nozdrin A.A., Paraniin S.N. // Acta Mech. 2013. Vol. 224. N 2. P. 3177–3195.
- [5] Филоненко В.П., Хвостанцев Л.Г., Баграмов Р.Х., Трусов Л.И., Новиков В.И. // Порошковая металлургия. 1992. № 4. С. 16–20.
- [6] Болтачев Г.Ш., Волков Н.Б., Кайгородов А.С., Лознухо В.П. // Российские нанотехнологии. 2011. Т. 6. № 9–10. С. 125–130.
- [7] Agnolin I., Roux J.-N. // Phys. Rev. E. 2007. Vol. 76. P. 061302–061304.
- [8] Balakrishnan A., Pizette P., Martin C.L., Joshi S.V., Saha B.P. // Acta Mater. 2010. Vol. 58. P. 802–812.
- [9] Kotov Yu.A. // J. Nanopart. Res. 2003. Vol. 5. N 5–6. P. 539–550.
- [10] Котов Ю.А., Осипов В.В., Иванов М.Г., Саматов О.М., Платонов В.В., Азаркевич Е.И., Мурзакаев А.М., Медведев А.И. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 11. С. 76–82.
- [11] Kaigorodov A.S., Ivanov V.V., Khrustov V.R., Kotov Yu.A., Medvedev A.I., Osipov V.V., Ivanov M.G., Orlov A.N., Murzakaev A.M. // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. Vol. 27. P. 1165–1169.
- [12] Грязнов В.Г., Капрелов А.М., Романов А.Е. // Письма в ЖТФ. 1989. Т. 15. Вып. 2. С. 39–44.
- [13] Болтачев Г.Ш., Волков Н.Б. // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. Вып. 17. С. 96–103.
- [14] Болтачев Г.Ш., Волков Н.Б. // ЖТФ. 2011. Т. 81. Вып. 7. С. 18–29.
- [15] Болтачев Г.Ш., Волков Н.Б. // Порошковая металлургия. 2012. Т. 51. № 5–6. С. 12–21.
- [16] Boltachev G.Sh., Lukyashin K.E., Shitov V.A., Volkov N.B. // Phys. Rev. E. 2013. Vol. 88. N 1. P. 012209.
- [17] Boltachev G.Sh., Volkov N.B., Zubarev N.M. // Int. J. Sol. Struct. 2012. Vol. 49. N 15–16. P. 2107–2114.
- [18] Boltachev G.Sh., Aleshin V. // Int. J. Sol. Struct. 2013. Vol. 50. N 19. P. 2894–2900.
- [19] Mindlin R.D. J. Appl. Mech. (Trans ASME). 1949. Vol. 16. P. 259–268.
- [20] Jäger J. // Arch. Appl. Mech. 1995. Vol. 65. P. 478–487.
- [21] Лурье А.И. Пространственные задачи теории упругости. М.: Гос. изд-во тех. теор. лит-ры, 1955. 492 с.
- [22] Dintwa E., Tijskens E., Ramon H. // Granul. Matter. 2008. Vol. 10. P. 209–221.
- [23] Bekker A.V., Pervukhina M., Shulakova V., Mayo S., Clennell M.B. Second International Workshop on Rock Physics 2013. 2IWRP. USB Proceedings. Southampton, United Kingdom, 2013. 4 p.
- [24] McMeeking R.M., Jefferson G., Haritos G.K. Recent Developments in Computer Modeling of Powder Metallurgy Processes / Ed. by A. Zavaliangos, A. Laptev. Amsterdam: IOS Press, 2001. P. 50–62.
- [25] Zhu H.P., Zhou Z.Y., Yang R.Y., Yu A.B. // Chem. Eng. Sci. 2008. Vol. 63. N 23. P. 5728–5770.
- [26] Хасанов О.Л., Двилис Э.С., Соколов В.М. // Огнеупоры и техническая керамика. 2001. № 1. С. 40–44.
- [27] Khasanov O.L., Dvilis E.S., Sokolov V.M. // J. Eur. Ceram. Soc. 2007. Vol. 27. N 2–3. P. 749–752.
- [28] Smart Imaging Technologies. Электронный ресурс. Режим доступа: [http://smartimtech.com/modeling/methods\\_ev.htm](http://smartimtech.com/modeling/methods_ev.htm); [http://smartimtech.com/modeling/solutions/ex\\_spheres1.htm](http://smartimtech.com/modeling/solutions/ex_spheres1.htm).
- [29] Иванов В.В., Ноздрин А.А. // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 23. Вып. 13. С. 76–80.
- [30] Ноздрин А.А. // Перспективные материалы. 2007. № 6. С. 79–85.
- [31] Boltachev G.Sh., Nagayev K.A., Paraniin S.N., Spirin A.V., Volkov N.B. Magnetic Pulsed Compaction of Nanosized Powders. NY: Nova Science Publishers, Inc., 2010. 86 p.
- [32] Хасанов О.Л., Двилис Э.С., Бикбаева З.Г. Методы компактирования и консолидации наноструктурных материалов и изделий. Учебное пособие. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2013. 269 с.