На правах рукописи

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Факультет	Кафедра
машиностроения и транспорта (наименование)	Сварочное, литейное производство и материаловедение (наименование)

Направление подготовки: 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов» (код и наименование)

Профиль: «Материаловедение и технологии новых материалов» (наименование)

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ
на тему:
«Особенности формирования структуры и свойств керамики состава ЦТС при взрывном прессовании и спекании»

Студент — 14.06.18 (подпись, дата) — *Свечникова Евгения Ивановна* (фио полностью)

Научный руководитель
к.т.н., доцент — 14.06.18 (подпись, дата) — *Мещеряков А.С.* (фамилия, инициалы)

Рецензент
к.т.н, инженер-технолог АО ФНПЦ «ПО «Старт» им. М.В. Проценко» — 14.06.18 (подпись, дата) — *Чижова Е.В.* (фамилия, инициалы)

Нормоконтролёр
к.т.н., доцент — 19.06.18 (подпись, дата) — *Хорин А.В.* (фамилия, инициалы)

Работа допущена к защите (протокол заседания кафедры от 04.06.18 № 11)

Заведующий кафедрой — 19.06.18 (подпись, дата) — *Логинов О.Н.* (фамилия, инициалы)

Работа защищена с отметкой удовлетворительно (протокол заседания ГЭК от 20.06.2018г. № 5)

Секретарь ГЭК — 20.06.2018г. (подпись, дата) — *Гуськов М.С.* (фамилия, инициалы)
к.т.н., доцент

Пенза 2018

ФГБОУ ВО «ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ФАКУЛЬТЕТ МАШИНОСТРОЕНИЯ И ТРАНСПОРТА
КАФЕДРА «СВАРОЧНОЕ, ЛИТЕЙНОЕ ПРОИЗВОДСТВО И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ»

«Утверждаю»
Заведующий кафедрой СЛПиМ
к.т.н., доцент _____ О.Н. Логинов
подпись
«01» 09 2017 г.

ЗАДАНИЕ

на магистерскую диссертацию

Студентке гр. 16МТм1 Факультета машиностроения и транспорта Политехнического института ПГУ, очной формы обучения по направлению подготовки 22.04.01 «Материаловедение и технология материалов»

Свечниковой Евгении Ивановне.

Научный руководитель работы: *профессор Мещеряков А.С.*

Время выполнения магистерской диссертации: *с 01.09.2017г. по 19.06.2018г.*

Место преддипломной практики: *кафедра «Контроль и испытания материалов» ПГУ.*

Тема работы: *«Особенности формирования структуры и свойств керамики состава ЦТС при взрывном прессовании и спекании»*

Тема утверждена приказом ректора ПГУ *№ 920 а/О 14 сентября 2016 г.*

Техническое задание на работу (назначение устройства, условия применения, внешние воздействия, специальные требования и т.п.): *выявить особенности формирования структуры и свойств керамики состава ЦТС при взрывном прессовании и спекании.*

Объём и содержание основной части работы

Пояснительная записка (перечень вопросов, подлежащих разработке, расчетов, обоснований, описаний):

- введение с обоснованием актуальности темы исследования, установления объекта и предмета, постановкой цели и задач исследования;

- анализ состояния вопроса с учетом развития технологий взрывного прессования и последующего спекания литературным образом обзором;

- теоретическая часть – изучение технологии и механизма процессов взрывного прессования и спекания;

- методики и оборудование для проведения эксперимента – выбор оборудования и материалов для взрывного прессования и последующего спекания, выбор методик микроструктурных исследований, определения пористости и прочности;

- исследовательская часть – подготовка образцов; проведение взрывного прессования, проведение анализа образцов, выбор режимов спекания керамики системы ЦТС, исследование микроструктуры, определение плотности и;

- заключение – выводы и обоснования по теме работы и полученным результатам.

Презентация магистерской диссертации (перечень и содержание плакатов)

- тема магистерской диссертации 1л А4;
- цели и задачи выпускной работы 1л А4;
- актуальность работы 1л А4;
- основные задачи исследования 1л А4;
- принципиальные схемы получения заготовок различной геометрической формы 1л А4;
- данные экспериментов 1л А4;
- действие взрывного прессования на состояние тонкой структуры материала 1л А4;
- оптимизация параметров взрывного прессования керамических материалов 1л А4;
- влияние температуры и скорости нагрева на состояние тонкой структуры керамических заготовок 1л А4;
- исследование физико – механических свойств заготовок из керамики системы ЦТС после взрывного прессования и спекания 2л А4;
- общие выводы 1л А4.

Рекомендуемая литература:

1. **Розен, Л.Г. Разработка технологии взрывного прессования сегнетокерамических материалов с размытым фазовым переходом** [Текст]:

дис. … канд. техн. наук: 05.02.01 / Розен Лариса Геннадьевна. – М.,1997. – 176 с.

2. **Прыщак, А.В. Технология взрывного прессования пьезокерамических материалов ля получения изделий с повышенными эксплуатационными характеристиками** [Текст]: дис…. канд.техн.наук: 05.02.01 / Прыщак Алексей Валерьевич. – М. 1997. – 197 с.

3. **Розен А.Е. Разработка научных основ технологических процессов взрывного прессования, формирование структуры и свойств сегнетокерамических материалов**. [Текст]: дис….канд.техн.наук:.05.02.01 / Розен Андрей Евгеньевич. М. 1999 - 346 с.

Дата выдачи задания: 1.09.2017

Руководитель магистерской диссертации:
профессор А.С. Мещеряков

Задание к исполнению принял студент
гр. 16МТм1 Е.И. Свечникова
01 сентября 2017 г.

Магистерскую диссертацию к защите допустить
Декан факультета машиностроения и транспорта
Политехнического института ПГУ С.Ю. Киреев

ОПОП освоена в полном объеме.
К государственной итоговой аттестации допустить

Оглавление

Введение..... 4
Глава 1 Литературный обзор..... 11
1.1 Основные задачи исследования..... 11
1.2 Исторические аспекты развития методом технического применения взрывчатых веществ 17
1.3 Понятие о керамических материалах..... 22
Выводы по первой главе..... 24
Глава 2 Влияние технологических параметров на состояние структуры керамических материалов системы ЦТС..... 26
2.1 Научный поиск режимов спекания заготовок, полученных методом взрывным прессованием 26
2.2 Действие взрывного прессования на состояние тонкой структуры материала..... 31
2.3 Особенности формирования структуры и свойств керамических материалов системы ЦТС..... 35
2.4 Оптимизация параметров взрывного прессования керамических материалов..... 36
Выводы по второй главе..... 40
Глава 3 Формирование структуры и свойств керамических материалов..... 42
3.1 Представления о механизме деформирования пористой среды в процессе спекания..... 42
3.2 Влияние температуры и скорости нагрева на состояние тонкой структуры керамических заготовок 45
3.3 Особенности усадки керамики взрывного прессования..... 48
3.4 Влияние режимов прессования и спекания на фазовый состав материала..... 56

Выводы по третьей главе…… 60
Глава 4 Экспериментальные характеристики керамики системы типа ЦТС после взрывного прессования и спекания…… 63
4.1 Исследование физико-механических свойств заготовок из керамики системы ЦТС после взрывного прессования и спекания…… 63
4.2 Практическое применение пьезокерамических элементов системы ЦТС, изготовленных взрывным прессованием…… 68
Выводы по четвертой главе…… 73
Заключение…… 74
Библиографический список…… 78

Введение

Актуальность работы. Производство техники и ее модернизация связаны с фундаментальными исследованиями в области разработки сегнетокерамических материалов (далее СКМ), обладающих широкими функциональными возможностями, высокой надежностью и возможностью миниатюризации изделий на их основе.

Одним из основных функциональных материалов датчиковой аппаратуры электроники и приборостроения является пьезочувствительная керамика, интерес к которой обусловлен их широкими функциональными возможностями, высокой надежностью и возможностью миниатюризации изделий на их основе. Однако природа керамических материалов накладывает ряд серьезных ограничений на производство и применение изделий на их основе, определяет профиль и размеры изделий.

Наряду с традиционными керамическими материалами широкое распространение приобретают керамические материалы на основе пьезокерамики. Идет научный поиск нетрадиционных принципов создания новых керамических пьезоматериалов на основе системы цирконата – титаната свинца (далее ЦТС), обладающих повышенной структурной чувствительностью. Это связано с тем, что основные эксплуатационные характеристики улучшаются с понижением пористости, измельчением зерна. В этой связи эффективным является технология взрывного прессования, реализующая высокоэнергетические, термомеханические воздействия, способствующие активации исходного материала и получению изделий высокой плотности и прочности.

Вместе с тем применение технологии взрывного прессования в производстве изделий из керамических и материалов сдерживается рядом особенностей. В частности, малоизученными остаются вопросы влияния параметров взрывного прессования на структуру и свойства материала, на технологические особенности процесса спекания заготовок, полученных взрывным прессованием.

Для выбора технологических параметров взрывного прессования необходи-

мо знать механизмы уплотнения порошковых материалов и учитывать их влияние на конечные свойства заготовок, однако существующие модели, описывающие динамику протекающих процессов, имеют ряд недоработок. Решение поставленных вопросов требует проведения комплексных исследований с целью выявления особенностей влияния режимов взрывного прессования на структуру и физико-механические свойства керамических материалов системы ЦТС.

Целью данной работы является выявление особенности формирование структуры и свойств керамики состава ЦТС при взрывном прессовании и спекании.

Для достижения поставленной цели необходимо решить следующие задачи:

– исследовать влияние параметров взрывного прессования на структуру и свойства получаемых материалов;

– выявить особенности технологии спекания керамических заготовок после взрывного прессования;

– исследовать связь между параметрами взрывного прессования, спеканием, фазовым составом и эксплуатационными свойствами изделий;

– использовать полученные результаты для последующей углубленной разработки технологии взрывного прессования и расширения поля ее применения.

Методы исследования и оборудование. Методы исследований выбирали на основе стандартных методик, исходя из возможности получения наиболее полной информации об изменении структуры и свойств материала после взрывного прессования и спекания изделий.

Для анализа структуры керамики применены рентгеноструктурный, рентгенографический, металлографический, электронно – микроскопический анализы. В ходе исследования керамических материалов проводили измерения плотности и предела механической прочности при растяжении.

Метод взрывного прессования. Взрывное прессование таких пористых материалов, как порошки, гранулы, губка позволяет существенно расширить возможности порошковых технологий в прессовании труднопрессуемых материалов и изготовлении крупногабаритных изделий. Давление продук-

тов взрыва успешно заменяет силовое воздействие дорогостоящего прессового оборудования. Кроме того, с помощью взрывного прессования могут быть получены: соединение металла с керамикой (металлические подводы к образцам из высокотемпературной сверхпроводящей керамики), объемные изделия из порошков аморфных металлов, конструктивные элементы из сверхпроводящей керамики. Взрывное прессование позволяет изготавливать изделия сложной формы, крупногабаритные полуфабрикаты, получение которых обычными методами сварки и обработки давлением либо практически невозможно, либо требует дорогостоящего, уникального оборудования и оснастки.

Высокоскоростное взрывное прессование приводит к увеличению плотности дислокаций до величины, в 3 раза превышающей плотность при статическом прессовании.

Преимуществом метода взрывного прессования по сравнению с другими методами изготовления керамических изделий является то, что с его помощью можно получить многокомпонентные материалы, добиваясь при этом наивысшей плотности от 96 до 98 %. При этом можно прессовать материалы , которые традиционными методами прессования получить невозможно. В то же время отсутствие химического взаимодействия между такими материалами обеспечивает высокую термодинамическую стабильность получаемой системы в определенном интервале температур.

Так как технологические операции взрывного прессования осуществляются с использованием ударных волн небольшой интенсивности, то для определения характеристик взрывных устройств часто используется простая модель ударного сжатия пористых материалов, основанная на следующих предположениях.

Высокий уровень давлений при взрывном прессовании вызывает течение поверхностных слоев частиц прессуемого материала, создавая при этом условия для сближения частиц прессуемого материала на расстояние межатомных связей. Высокие скорости деформации прессуемого порошка при больших давлениях приводят к разрушению пленки окислов частиц порошка и обусловливают также значительный рост температур. Все это говорит о возможности протекания диф-

фузионных процессов при взрывном прессовании керамических материалов.

Спекание порошков. Холодное прессование не обеспечивает механической прочности прессовок, и они могут разрушаться даже при незначительных усилиях. Для повышения механических свойств и придания порошковым изделиям необходимых физико-химических свойств заготовки подвергаются спеканию.

Спекание порошковых материалов – это тепловая обработка свободно насыпанного порошка или прессованных заготовок при от 0,7 до 0,9 абсолютной температуры плавления металла порошка в однокомпонентной системе или ниже температуры плавления основного металла в многокомпонентной системе порошков. Спекание любой системы состоит из нагрева изделий до заданной температуры, изотермической выдержки при этой температуре и охлаждения до комнатных температур.

При спекании порошковых материа лов происходит удаление газов, адсорбированных на поверхности частиц; возгонка различных примесей, снятие остаточных напряжений на контактных участках между частицами и на частицах, восстановление оксидных пленок, растворение или коагуляция, перестройка поверхностного слоя в результате диффузии и переноса металла в виде пара с одних мест в другие. Контакт между частицами, из оксидного в основной своей массе превращается в металлический, а за счет сращивания части происходит его рост, изменение соотношения между порами и объемом металла в сторону уменьшения объема пор.

Под «спеканием» понимают, одну из важнейших технологических операций порошковой металлургии, при которой в результате диффузионных, рекристаллизационных и других процессов при термической обработке из свободно насыпанного или уплотненного конгломерата частиц порошка создается единое тело, обладающее определенной структурой и свойствами.

Ожидаемые результаты:

1. Установка взаимосвязи между дефектностью кристаллического строения, плотностью и механическими свойствами порошковых заготовок из керамических материалов, полученных методом взрывного прессования и после-

дующего спекания.

2. Выявление влияния режимов и параметров взрывного прессования на состав засыпки, температуру и время спекания, структуру и фазовый состав керамических материалов. Установка основных технологических параметров (давление горячего прессования, время и температура), влияющих на формирование структуры керамических материалов.

3. Установка зависимости между параметрами взрывною прессования, режимами спекания, поляризации, структурой и физико-механическими свойствами керамических материалов. Повышение механических, электрофизических и эксплуатационных свойств обусловлено низкой пористостью, фазовым составом, высокоплотной структурой и более прочной связью между частицами в керамическом материале и между матрицей и частицами в керамическом материале.

Научная новизна работы состоит в следующем:

1. На основе анализа процессов уплотнения керамических материалов, применяя в качестве инструмента воздействия энергию взрыва, выявлена необходимость создания специальных схем взрывного прессования

2. Установлено, что обеспечения получения высокой плотности от 92 до 94 % достигается взрывным прессования со скоростью не менее 400 м/с.

4. Показано, что в процессе спекания в большей степени способствуют дефектность атомно – кристаллического строения и наличие развитых физических контактов между частицами, образовавшихся на стадии уплотнения.

5. Показана возможность управления фазовым составом сегнетокерамиче ских материалов систем цирконат – титанат свинца без изменения их стехиометрических составов за счёт смещения морфотропной области, что достигается варьированием параметрами взрывного прессования и режимами спекания.

Практическая ценность работы:

1. Разработаны рекомендации по выбору рациональных параметров взрывного прессования, режимов спекания, позволяющие на основе керамики состава

цирконат – титанат свинца (далее ЦТС – 19) получать пьезоэлементы с повышенными физико-механическими и эксплуатационными характеристиками.

2. Выявлены общие закономерности формирования структуры и физико-механических свойств керамических материалов на основе пьезокерамики ЦТС – 19 при взрывном и горячем статическом прессовании.

3. Применено устройство позволяющее производить активацию требуемого объема материала за счет применения контейнера сборно – разборной конструкции.

Методы исследований выбирали, исходя из возможности получения наиболее полной информации об изменении структуры и свойств материала после взрывного прессования, спекания и поляризации изделий. При выполнении исследований была осуществлена рентгеноимпульсная съемка процесса взрывного прессования для плоских и ампульной схем прессования, применены рентгеноструктурный, рентгенографический, дериватографический, ультрозвуковой, металлографический, электронно – микроскопический и дилатометрический анализы. В ходе работы проводили измерения механической и электрической прочности, трещиностойкости, диэлектрической проницаемости, пьезоэлектрических сегнетоупругих характеристик изделий. Теоретическая часть работы базируется на взаимосвязи физических и технологических параметров взрывного прессования.

Часто встречающиеся недостатки при прессовании, спекании и пути их разрешения:

а) Формирование крупнозернистой структуры с прослойками фаз. слабые межзерновые связи и низкая прочность спеченного изделия, хрупкое разрушение.

Разрешение проблемы:

– использование высокоскоростного ударного прессования.

Результат:

– снижение температуры и длительность спекания;

– сокращение количества часов изотермической выдержки на стадии спекания с целью увеличения прочностных характеристик (сфероидезация

и уплотнения).

б) Компактирование – добиться плотности компакта от 70 до 90 % от плотности беспористой структуры. Эффективность компактирования оценивается величиной пористости компакта – чем ниже пористость, тем выше эффективность компактирования.

Результат:

– низкая температура спекания (ниже обычных температур на 300 °С, получается мелкозернистая структура.

В теории и практике инженерного проектирования бинарных технологий (прессование + спекание) в последнее время получили развитие технологии взрывного прессования и активированного спекания изделий из порошковых материалов.

Анализ научных исследований в России и за рубежом показывает, что возникла необходимость в комплексном подходе к изучению свойств спекаемых изделий из порошковых материалов из керамических. Проектирование бинарной технологии получения керамических материалов, обладающих специальными свойствами, сочли целесообразным разделить на две самостоятельные части: взрывное прессование и активированное спекание.

Глава 1 Литературный обзор

1.1 Основные задачи исследования

Высокая структурная чувствительность пьезокерамических материалов обусловливает тесную взаимосвязь между свойствами изделий и способами получения порошковых заготовок. Приобретаемая на этой стадии структура в значительной мере определяет не только физико-механические свойства заготовки после прессования, но и весь комплекс свойств в уже готовом изделии, демонстрируя при этом технологическую преемственность материала [1, 2, 3]. Применение технологии взрывного прессования и спекания накладывает ряд существенных отпечатков на процесс получения изделий из порошковых материалов.

Достижение оптимального сочетания физико-механических и эксплуатационных свойств в готовом изделии и их воспроизводимость представляет собой важную материаловедческую задачу, успешное решение которой заключается в установлении связей между структурой и свойствами пьезокерамических материалов с основными параметрами ударно-волнового прессования.

В предшествующих работах [4, 5] макро- и микроструктуру порошковых заготовок после взрывного прессования, их гранулометрический состав, величину плотности и прочности предлагалось рассматривать в зависимости от скорости прессования. Для получения качественных заготовок с высокой плотностью и прочностью на основе анализа построенных зависимостей были выработаны критерии, позволяющие производить выбор оптимальных скоростей прессования. Это существенно расширило спектр возможностей данной технологии.

Сравнение установленной авторами указанных работ зависимости с более ранними данными исследований [6, 7] показывает, что при одних и тех же скоростях прессования прочности образцов имеет различные значения , как показано на рисунке 1.1. Подобное обстоятельство объясняется тем [5], что из-

за отсутствия соответствующего математического аппарата авторам работ [8, 9] не удалось обеспечить равномерного распределения плотности по сечению прессуемых заготовок , в связи с чем они имели значительную неоднор одность, приводящую к снижению прочности.

Расчет, выполненный по программе «Исследователь» позволил установить, что неравномерность распределения плотности была вызвана различной величиной подпрессовки порошковых заготовок энергией отраженной волны , как показано в таблице 1.1. В работе [8] она имеет минимальное значение от 2 до 12 %, в работе [9] – максимальное от 20 до 39 %.

В этой связи можно предположить, что существующая интерпретация зависимости структуры и физико-механических свойств порошковых материалов от скорости взрывного прессования [8, 10, 11, 5], обладая определенными преимуществами (простота использования, наглядность), имеет лишь частный характер.

Экспериментальные данные свидетельствуют, что заданная величина плотности порошковой заготовки на этапе взрывного прессования может быть получена в результате одного из способов уплотнения взрывом:

– непосредственно в ударной волне;

– в ударной волне с последующей подпрессовкой нижних слоев порошка энергией отраженной волны;

– частично в ударной волне с последующей сквозной подпрессовкой энергией отраженной волны.

Таким образом, плотность компактируемого материала зависит не только от скорости взрывного прессования, но и от способа уплотнения, определяемого наличием энергии подпрессовки в отраженной волне и величиной этой энергии.

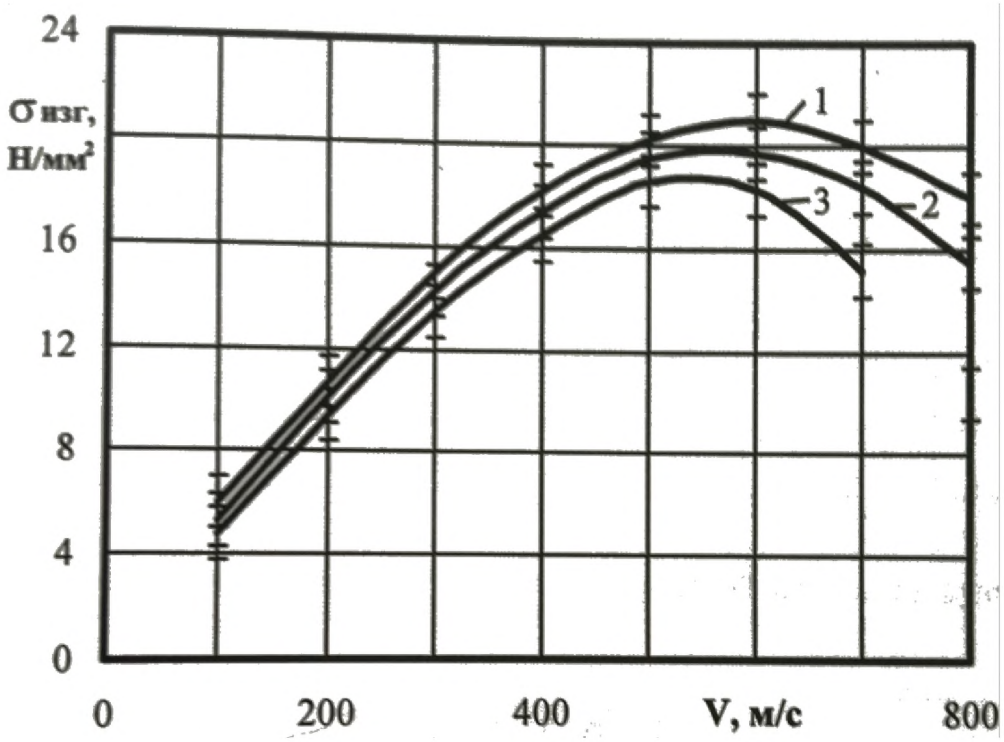


Рисунок 1.1 – Зависимость прочности порошковых заготовок от скорости взрывного прессования: 1 – данные по работе [9]; 2 – данные по работе [10]; 3 – данные по работе [11]

Таблица 1.1– Результаты расчета энергии подпрессовки при различных условиях прессования

Анализируемый источник информации	Скорость взрывного прессования V, м/с							
	100,0	200,0	300,0	400,0	500,0	600,0	700,0	800,0
	Энергия подпрессовки в отраженной волне $E_{от}$, %							
[9]	12,0	11,0	13,0	11,0	14,0	12,0	14,0	16,0
[10]	2,0	6,0	7,0	5,0	6,0	7,0	6,0	12,0
[11]	20,0	29,0	33,0	32,0	31,0	35,0	37,0	39,0

Сказанное можно представить в математической форме следующей зависимостью [10]:

$$P=f(V,E_{от}), \qquad (1.1)$$

где V – скорость взрывного прессования, м/с;

$E_{от}$ – величина энергии подпрессовки в отраженной волне, %.

Таким образом, плотность порошковой заготовки можно рассматривать в качестве интегрального показателя, в котором одновременно сочетаются основные параметры взрывного прессования с физическим свойством прессуемого порошкового изделия.

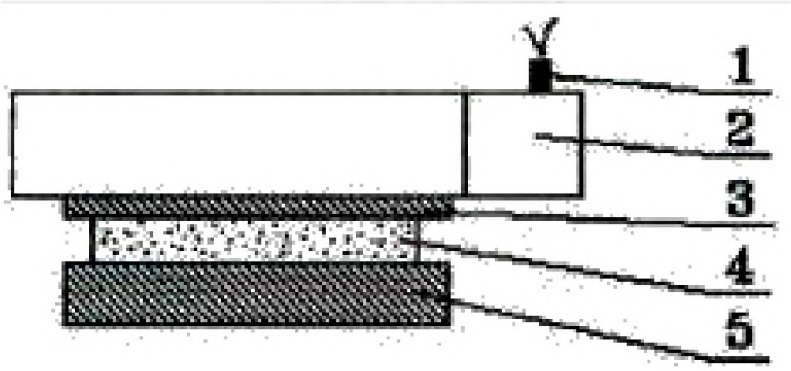
Выдвинутое предположение хорошо согласуется с данными работы [12], где выбор оптимальных параметров взрывного прессования осуществляют на основе анализа конечной плотности и качества порошковой заготовки. Однако здесь в качестве технологических параметров, управляющих процессом прессования, выбрана скорость детонации и высота заряда взрывчатого вещества.

Рассмотрение связи между структурой и свойствами порошковых заготовок и параметрами взрывного прессования через воздействие на состояние материала того или иного способа уплотнения при одинаковой величине плотности и равномерном распределении ее по сечению порошкового тела, представляется более общим, чем в предшествующих работах. Анализ, проводимый на основе такого подхода, может способствовать определению предпочтительных параметров взрывного прессования, способов уплотнения и активации порошковых заготовок.

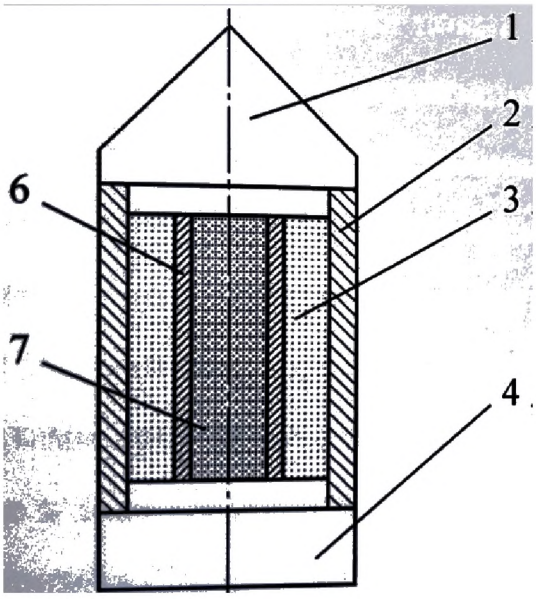
Для изучения структуры и свойств высокотемпературной пьезокерамики состава ЦТС – 19 в зависимости от способа уплотнения и величины плотности после прессования, были проведены исследования образцов, полученных на различных режимах по плоской и ампульной схемам прессования, показана на рисунке 1.2.

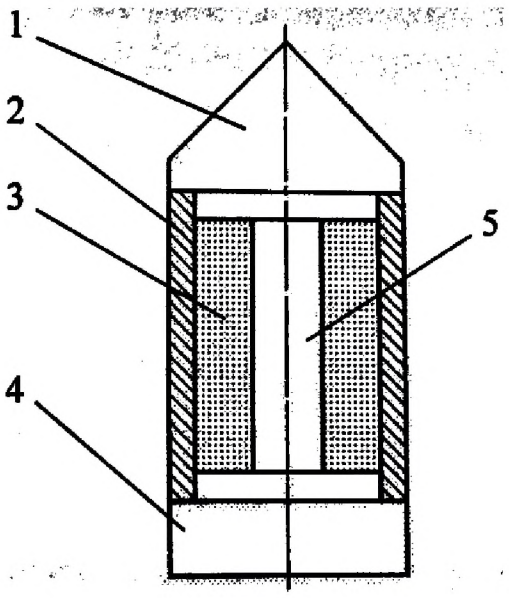
Из общего числа ампульных схем были рассмотрены схемы получения трубных заготовок с цельнометаллическим стержнем и стержнем, выполненным из металлической трубы, заполненной балластным материалом. Так как при взрывном прессовании невозможно полностью исключить действие отраженной волны, эксперименты проводили при условии, что величина энергии подпрессовки в отраженной волне для плоской схемы составляла не более 5 % (первая серия экспериментов), от 15 до 20 % (вторая серия) и от 45 до 50 % (третья серия). Для ампульной схемы прессования соответствующее значение

для первой серии экспериментов составляло примерно 10 %, так как образцы с меньшей долей энергии подпрес совки в отраженной волне получить не представилось возможным.



а)





б) в)

Рисунок 1.2 – Принципиальные схемы получения заготовок различной геометрической формы: а) – плоской формы: 1 – электродетонатор; 2 – заряд ВВ; 3 – пластина – поршень; 4 – прессуемый порошок; 5 – пластина – основание; б), в) – цилиндрические формы: 1 – обтекатель; 2 – гильза (пластина – поршень); 3 – прессуемый порошок; 4 – заглушка; 5 – цельнометрический сытержень; 6 – стержень – труба; 7 – балластный материал

Из общего числа ампульных схем были рассмотрены схемы получения трубных заготовок с цельнометаллическим стержнем и стержнем, выполненным

из металлической трубы, заполненной балластным материалом. Так как при взрывном прессовании невозможно полностью исключить действие отраженной волны, эксперименты проводили при условии, что величина энергии подпрессовки в отраженной волне для плоской схемы составляла не более 5 % (первая серия экспериментов), от 15 до 20 % (вторая серия) и от 45 до 50 % (третья серия). Для ампульной схемы прессования соответствующее значение для первой серии экспериментов составляло примерно 10 %, так как образцы с меньшей долей энергии подпрессовки в отраженной волне получить не представилось возможным.

При проведении исследований величину относительной плотности после прессования варьировали в пределах от 78 до 98 % от теоретической. Плотность заготовок при этом определяли гидростатическим методом. В качестве взрывчатого вещества использовали аммонит № 6ЖВ. Выбор соответствующих параметров взрывного прессования производили согласно разработанным выше математическому аппарату и программе расчета величин скорости и плотности. Исходные данные экспериментов приводятся в таблице 1.2.

Таблица 1.2 – Величина энергии подпрессовки в отраженной волне для различных схем прессования

Схема взрывного прессования	Энергия подпрессовки в отраженной волне $E_{от}$, %			
	<5,0	<10,0	15,0…20,0	45,0…50,0
1	2	3	4	5
Плоская	+	–	+	+
Ампульная (трубные заготовки с цельнометаллическим стержнем)	–	+	+	+

Продолжение таблицы 1.2

1	2	3	4	5
Ампульная (трубные заготовки со стержнем, заполненным балластным материалом	–	+	+	+

1.2 Исторические аспекты развития методов технического применения взрывчатых веществ

Необходимость исторического подхода к анализу взрывных технологий обусловлена двумя факторами: масштабным внедрением в технические технологии высокотермостойких полимерных порошковых материалов с низкой деформируемостью и созидательной (мирной) сущностью применения взрывчатых веществ, в отличие от разрушительной. Исторические факты свидетельствуют о том, что научного подхода к применению взрывчатых веществ не было до середины 60-х годов XX века. В основном они использовались в военных целях, т.е. разрушающих, оказывая «уничтожающее действие».

Так, в монографии Р. Прюммера [13] приведены факты применения взрывчатых веществ еще в древние времена: монголами (1232 г.), пороховые смеси (XIII в.), нитроцеллюлоза (1845 г.), нитроглицирин (1867 г.), комбинация нитроглицирина и нитроцеллюлозы (1867 –1888 гг.).

Первым же технологическим использованием взрыва была штамповка металлических пластин (1888 г.), далее была осуществлена взрывная заклепка, осуществлено взрывное формование алюминиевых сидений для самолетов.

Однако, то « уничтожающее действие», о котором нам повествовали мыслители древних времен и направлялось на оборонительные (т.е. мирные)

цели: глубокие рвы вокруг крепостей, каналы для водяных потоков и котлованы для хранения воды и других жидких сред [14].

В теории и практике инженерного проектирования бинарных технологий (прессование + спекание) в последнее время получили развитие технологии взрывного прессования и активированного спекания изделий из порошковых материалов , в том числе и труднодеформируемых , с применением современных, сравнительно недорогих, но более надежных как в применении, так и в эксплуатации. На сегодняшний день промышленность выпускает большое разнообразие ВВ, среди которых аммониты (№ 6ЖВ, скальные №1 и №2), гранулиты (М, АС4, АС8) и другие. Наиболее распространен в области материаловедения 6ЖВ. Что касается порошков металлов, их применяли и в древнейшие времена. Порошки меди, серебра и золота применяли в красках для декоративных целей, в керамике, живописи во все известные времена, о чем подробно изложено в трудах коллектива авторов Волгоградского государственного технического университета [15, 16]. При раскопках найдены орудия из железа древних египтян (за 3000 лет до нашей эры), знаменитый памятник из железа в Дели относится к 300 году нашей эры. До 19 века не было известно способов получения высоких температур (около 1600 – 1800° С). Указанные предметы из железа были изготовлены кричным методом: сначала в горнах при температуре 1000 °С, восстановлением железной руды углем получали крицу (губку), которую затем многократно проковывали в нагретом состоянии, а завершали процесс нагревом в горне для уменьшения пористости.

С появлением доменного производства от крицы отказались и о порошковой металлургии забыли.

Заслуга возрождения порошковой металлургии и превращения в особый технологический метод обработки принадлежит русским ученым П.Г. Соболевскому и В.В. Любарскому, которые в 1826 г., за три года до работ англичанина Воллстана, разработали технологию прессования и спекания платинового порошка.

После первых работ П.Г. Соболевского по разработке процесса изготовления монет из порошка платины, выполненных в России в 1826 – 1827 гг. стало развиваться новое направление в науке – порошковая металлургия.

В 1924 г. Т.М. Алексеенко – Сербиным была организована первая лаборатория тугоплавких металлов на Московском электроламповом заводе, а затем создана мощная сеть научных учреждений, таких как Институт проблем материаловедения АН Украины, НИИ твердых сплавов, НИИ порошковой металлургии Белорусского политехнического института, ЦНИИЧМ им. Бардина, НИИТ Автопром, ВИЛС , ВНИИЭМ, КТБ МИ, Институт титана, Гипроникель, ИМЕТ им. Байкова и другие.

Большое участие в решении проблем порошковой металлургии принимают кафедры многих высших учебных заведений – Московского института стали и сплавов, Киевского, Новочеркасского, Нижегородского, Пермского, Ереванского политехнических институтов, Харьковского университета и т.д.

После организации Г.А. Меерсоном в 1923 г. на Московском кабельном заводе производства порошка вольфрама и получения в 1932 г. на Ленинградском механическом заводе первых промышленных партий порошка электролитического железа, работы ученых привели к созданию ряда оригинальных процессов изготовления металлических порошков, которые нашли широкое применение в различных отраслях промышленности.

Процесс получения железного порошка комбинированным восстановлением окалины газом и сажей в 1948 – 1958 гг. был положен в основу строительства Броварского завода порошковой металлургии (Украина). В 1953 – 1957 гг. организовано производство порошков сложнолегированных сталей и сплавов методом металлотермического восстановления. Разработан метод получения легированных порошков железа диффузионным насыщением. Получены порошки карбонильным методом, механическим измельчением, исследуются процессы получения порошков восстановлением окислов , электролизом водных растворов и расплавленных сред. Внедрены методы получения металлических порошков распылением расплавов.

В настоящее время изготавливаются в промышленном масштабе порошки таких металлов, как железо и его сплавы, никель, медь, кобальт, алюминий, титан, олово, цинк, свинец, магний, вольфрам, молибден, тантал, ниобий и другие.

Существенные успехи достигнуты в разработке теоретических основ и технологии процессов прессования и формования изделий из порошков.

Первые системные исследования, выполненные в 1936 – 1937 гг., положили начало развитию работ в этой области. Исследованы закономерности прессования в пресс – формах, освоены процессы вибрационного уплотнения, гидростатического и изостатического, горячего, динамического и взрывного прессования, горячей штамповки, формования порошков прокаткой и т.д.

1926 – 1946 гг. – начало работ в области теоретических основ процессов спекания. Исследования в этой области позволили оптимизировать ряд технологических режимов и создать новые процессы – активированное спекание вольфрама, спекание металлоалмазных композиций инструментального назначения, изготовление электроконтакты, антифрикционных и конструкционных изделий с применением пропитки расплавленными металлами. Анализ научных исследований в России и за рубежом показывает, что возникла необходимость в комплексном подходе к изучению свойств спрессованных и спекаемых изделий из поро шковых материалов, в частности из керамических материалов.

Проектирование бинарной технологии получения керамических материалов, обладающих специальными свойствами, мы сочли целесообразным разделить на две самостоятельные части: взрывное прессование и спекание.

Теоретические и практические изыскания в сфере материаловедения указывают на неоспоримый факт о том, что функциональные свойства материалов необходимо изучать в контексте схемы: материал – технология. Если речь идет об изделиях из металлических материалов, то они могут быть получены наиболее простыми технологиями, известными с давних времен: литьем, ковкой, штамповкой, прокаткой и другие. Однако изделия из окислов, карбидов, боридов, нитридов, алмазов и других компонентов можно получить в основном ме-

тодами порошковой металлургии, требующими не только прессования, но и спекания. Далее мы в своем исследовании будем их называть бинарными.

В 1956 году в Советском Союзе была опубликована статья Ю.Н. Рябинина, в которой приведены исследования, показывающие, что в результате взрывного воздействия в обрабатываемом материале происходят физико-механические превращения материалов [13]. Этот период считается началом развития нового научного направления – химии ударных волн (химии ударно – волнового сжатия): сварка металлов взрывом, прессование порошков, получение алмазов и других композитов. Началась эра взрывного материаловедения.

Так, в 1960 году в Волгоградском государственном техническом университете получили развитие исследования по проблеме использования энергии взрыва для создания материалов с новыми свойствами [17, 18].

В 1970 году в этом вузе разработаны технологические основы использования взрывной обработки в порошковой металлургии, сформулированы принципы получения различных композиционных материалов, биметаллов и других слоистых материалов. В 1972 году разработаны и внедрены в производство металлополимерные материалы с применением энергии взрыва с уникальными функциональными свойствами.

Научные исследования по взрывной обработке материалов в Волгоградском государственном техническом университете развивались в следующих направлениях: создание многослойных материалов нового поколения – слоистых интерметаллидных композитов; получение и использование активированных взрывом полимерных порошков и керамических композитов с уникальными служебными свойствами; получение из труднодеформируемых порошков методами взрывных технологий новых материалов, обладающих совершенно новыми функциональными свойствами. Все эти работы получили известность не только в СССР, но и за рубежом: США, Чехословакии, Югославии, Индии [8].

На сегодняшний день можно констатировать, что значительных успехов по взрывной обработке различных материалов достигли ученые Пензенско-

го государственного университета, в том числе и по взрывной обработке при получении керамических и пьезочувствительных материалов.

Разработке научных основ технологических процессов взрывного прессования порошковых материалов, изучению их структуры, функциональных свойств, посвящено множество научных работ: диссертаций (докторских и кандидатских), патентов, изобретений, монографий, статей, учебных пособий, книг и других изданий.

На кафедре «Сварочное, литейное производство и материаловедение» создана концепция управления структурой и свойствами сегнетокерамических материалов; математическая модель взрывного прессования порошков скользящей ударной волной; впервые показана возможность управления фазовым составом сегнетокерамических материалов систем цирконат – титанат свинца и цирконат – титанат кремния без изменения их стехиометрических составов. Диссертационные работы А.Е. Розена, О.Н. Логинова и других авторов, в основу которых заложены труды руководителей новых научных школ Анцифирова В.Н., Атрощенко Э.С., Бацанова С.С., Дорофеева Ю.Г. и др. [14, 18].

Данный анализ использования взрывчатых веществ показывает, что наиболее раннее их применение человек связывал либо с целями военного характера, либо с оружиями крупного масштаба, далеких от проблем материаловедения.

В следующих разделах настоящей работы излагаются решения проблем современного материаловедения, используя различные методы технического применения взрывчатых веществ.

1.3 Понятие о керамических пьезочувствительных материалах

Физическое явление, связанное с обратимым преобразованием механической и электрической энергии в объёме ряда кристаллов, характеризующихся (в отсутствии внешнего электрического поля) наличием спонтанной поляризации

(P_s), носит название сегнетоэлектрического (по названию сегнетовой соли, у которой это явление было обнаружено впервые). Соответственно, сегнетоэлектриками (далее СЭ) называются вещества, в объёме кристаллов, которых реализуется данное явление.

Необходимым условием возникновения $P_{sв}$ кристаллах служит кристаллохимическое строение их элементарных ячеек, которое описывается в рамках полярных групп симметрии. В соответствии с определением сегнетоэлектрического явления, направление спонтанной поляризации СЭ может быть изменено как за счёт приложения внешнего электрического поля, так и за счёт воздействия на кристалл внешнего механического напряжения [19].

Сегнетоэлектрическое состояние системы непосредственно не связано с составом кристаллической фазы, а наблюдается только у нецентросимметричных полиморфных модификаций определённого качественного и количественного состава. В связи с этим для материалов фиксированного состава P_s сохраняется только в пределах определённого температурного интервала, вне которого термодинамически стабильными будут центросимметричные парафазы. Переход (сегнето– ↔ парафаза) может представлять собой фазовый переход (далее ФП) первого или второго рода, а температура, при которой происходит превращение одной полиморфной модификации в другую, называется температурой (точкой) Кюри [19, 20]. На основе сегнетоэлектрических фаз (далее СЭФ) формируются сегнетоэлектрические (далее СЭМ) и пьезоэлектрические (далее ПЭМ) материалы, находящие применение в различных областях современной науки и техники. В настоящее время описано более 700 нецентросимметричных СЭФ, из которых около 50 нашли практическое применение [21]. Все современные пьезокерамические материалы можно разделить на шесть основных типов:

а) Материалы на основе титанат бария $BaTiO_3$ характеризуются средними диэлектрическими параметрами и небольшими величинами основных пьезохарактеристик.

б) Материалы на основе метаниобата свинца. Так как эта фаза двухосна, практический интерес представляют только пьезотекстуры на её основе, которые

хотя и характеризуются высокой анизотропией продольной и поперечной пьезоактивности, однако абсолютные значения пьезомодулей материалов невелико на фоне низких значений механической добротности.

в) Материалы на основе низколегированного титаната свинца характеризуются низкими значениями диэлектрической проницаемости при средних значениях пьезопараметров.

г) Материалы на основе слоистых висмут – титанатов имеют высокие рабочие температуры (до 8500 °С) при низкой пьезоактивности.

д) Материалы на основе метаниобатов натрия и калия характеризуются низкой плотностью, высокой скоростью звука, повышенной механической добротностью, но по ЭФП уступают материалам на основе фаз системы $PbTiO_3$ – $PbZrO_3$, а некоторые – даже титанату свинца. Кроме этого ихпрактическое использование затруднено в связи с высокой гигроскопичностью материалов.

е) К числу наиболее перспективных СЭМ относятся керамические пьезоматериалы на основе фаз системы ЦТС. Они представляют собой твёрдые растворы системы цирконат – титаната свинца ($PbTiO_3$ – $PbZrO_3$) и являютсяосновой значительной части современных пьезоэлектрических материалов с различным сочетанием электро – физических параметров (далее ЭФП).

Анализ строения сегнетоэлектрических кристаллов позволяет не только объяснить наблюдаемые у них явления, но и установить некоторые зависимости между их структурой и свойствами [19, 22-24].

Пьезокерамическое материаловедение чуть более чем за 70 лет добилось больших успехов в понимании физики и химии процессов, связанных с разработкой пьезочувствительных керамических материалов, используя энергию заряда взрывчатого вещества (далее ВВ), разрабатывая схемы взрывного прессования, технологии и режимы спекания. Таков широкий комплекс исследований направлен в итоге на создание благоприятных факторов, обеспечивающих формирование качественной структуры и подготовки ее к последующему спеканию.

Выводы по первой главе

Определены основные задачи исследования и выявили, что, применение технологии взрывного прессования и спекания накладывает ряд существенных отпечатков на процесс получения изделий из порошковых материалов. Произведен расчет, выполненный по программе «Исследователь», который позволил установить, что неравномерность распределения плотности была вызвана различной величиной подпрессовки порошковых заготовок энергией отраженной волны. Установлено, что плотность компактируемого материала зависит не только от скорости взрывного прессования, но и от способа уплотнения, определяемого наличием энергии подпрессовки в отраженной волне и величиной этой энергии. Для изучения структуры и свойств высокотемпературной пьезокерамики состава ЦТС – 19 в зависимости от способа уплотнения и величины плотности после прессования, были проведены исследования образцов, полученных на различных режимах по плоской и ампульной схемам прессования. Изучены исторические аспекты развития методов технического применения взрывчатых веществ. Изучены по литературным источникам понятие о керамических пьезочувствительных материалах и выяснили , что к числу наиболее перспективных СЭМ относятся керамические пьезоматериалы на основе фаз системы ЦТС. Они представляют собой твёрдые растворы системы цирконат – титаната свинца ($PbTiO_3$ – $PbZrO_3$) и являютсяосновой значительной части современных пьезоэлектрических материалов сразличным сочетанием ЭФП.

Глава 2. Влияние технологических параметров на состояние структуры керамических материалов системы ЦТС

2.1 Научный поиск режимов спекания заготовок, полученных методом взрывным прессованием

Сейчас в материаловедение идет научный поиск использования основных принципов взрывного прессования не только в традиционных технологиях холодного и горячего прессования, прессования в матрицах, ампулах, через непосредственное расположение ВВ на порошок, через промежуточные пластины – поршни и другие, но и использование их функциональных возможностей, таких как: широкий интервал рабочих температур при эксплуатации, высокие значения коэффициента преобразования электрической энергии в механическую, стойкость к дестабилизирующим факторам [25].

В материаловедческой литературе имеется много научных изысканий в этой области не только в России, но и за рубежом. Так, в России еще в шестидесятые годы XX века на основе системы ЦТС были получены пьезокерамические материалы различного назначения (Россия, США, Япония), что позволило исследователям создать на основе однокомпонентной системы ЦТС трехкомпонентную систему ЦТС. Модифицирование твердых растворов трехкомпонентных систем на основе ЦТС различными оксидами позволило повысить их эксплуатационные характеристики и создать новые типы промышленных материалов.

Научные изыскания исследователей дали возможность разрабатывать модифицированную классификацию пьезокерамических материалов и их свойств, разделив ее на четыре класса, шесть категорий и девять групп [25].

Классификация и свойства пьезокерамических материалов.

А. Классы – пьезокерамические материалы, в котором принята следующая классификация:

– класс I — пьезокерамические материалы, применяемые для изготовления высокочувствительных пьезоэлементов, работающих в режиме приема и (или) из-

лучения (представители: марки ТБ – 1, ЦТС – 19, ЦТБС – 1,3).

– класс II — пьезокерамические материалы, применяемые для изготовления пьезоэлементов, работающих в режиме приема и (или) излучения в условиях воздействия сильных электрических полей и (или) механических напряжений (марки ТБК – 3, ЦТС – 23, НБС – 1, ЦТССт – 1).

– класс III — пьезокерамические материалы, применяемые для изготовления пьезоэлементов, обладающих повышенной стабильностью частотных характеристик в заданном интервале температур и во времени (марки ТБКС, ЦТС – 22, НБС – 3).

– класс IV — высокотемпературные пьезокерамические материалы, применяемые для изготовления пьезоэлементов различного назначения, работающих при температурах выше 250 °С и обладающих повышенной стабильностью пьезокерамических характеристик в заданном интервале температур и (или) механических напряжений.

Б. Категории – пьезокерамические материалы в зависимости от интервала рабочих температур подразделяются на следующие категории:

– 1-я – от минус 60 до плюс 60 °С;

– 2-я – от минус 60 до плюс 85 °С;

– 3-я – от минус 60 до плюс 150 °С;

– 4-я – от минус 60 до плюс 200 °С;

– 5-я – от минус 60 до плюс 250 °С;

– 6-я – от минус 60 до плюс 300 °С.

В. Группы. Авторами [26] с учетом разработки серии марки ПКР пьезокерами ки с повышенным уровнем свойств и новых областей применения предложена классификация ПК на девять групп, как показано в таблице 2.1.

Таблица 2.1. – Классификационные группы пьезокерамики

Группы	Характерные свойства	Назначения	Представители керамики
1	2	3	4
1	ПК сегнетожесткая и средней сегнетожесткости, устойчивая к электрическим и механическим воздействиям	Пьезотрансформаторы, пьезодвигатели, ультрозвуковые излучатели генераторов высокого напряжения	ЦТСС$_{Т}$ – 3, ЦТБС – 3, *PZT* – 8, 4, ПКР – 8, 12, 78
2	ПК сегнетомягкая. Высокие значения ε, $К_{р}, d_{31}, d_{33}$	Низкочастотные приемные устройства – гидрофоны, микрофоны, сейсмоприемники и др.	ЦТСНВ – 1, РСМ – 33А, *PZT* – 5Н, ПКР – 7, 66
3	ПК с повышенной чувствительностью к механическому напряжению. Высокие значения $К_{р}$,$К_{15}$ и малые величины ε. Высокие значения g_{ij}	Акселерометры, ультрозвуковые дефектоскопы, устройства для неразрушающего контроля методом акустической эмиссии, медицинская диагностика и др.	ЦТС – 19, *PZT* – 5А, ПКР – 1
4	ПК с промежуточными свойствами между материалами групп 2 и	Имеющие высокую чувствительность при работе на нагрузку,	ЦТСНВ – 1, *PZT* – 5А, ПКР – 88, 89

	3	так и в режиме холостого хода	

Продолжение таблицы 2.1

1	2	3	4
5	ПК с высокой анизотропией пьезоэлектрических параметров	Ультрозвуковые дефектоскопы, толщиномеры, приборы медицинской диагностики, акселерометры, пьезодатчики с повышенной чувствительностью к гидростатическому давлению	ПКР – 40, 70
6	ПК с высокой стабильностью резонансной частоты	Фильтровые устройства	*PZT* – 6В, ПКР – 15, 63, 84 и др.
7	ПК с низкой ε	Высокочастотные акустоэлектрические преобразователи	*PZT* – 2, ПКР – 3, 20, 53
8	ПК с низкой ε и высоким пирокоэффициентом	Пироприемники для дистанционного измерения температур, тепловых потоков, защиты (от пожара)	ЦТС – 23, *PZT* – 4, ПКР – 3, 10
9	ПК с высоки-	Толщиноме-	ЦТС – 21,

	ми значениями точки Кюри и рабочих температур (высокотемпературная)	ры, расходомеры, уровнемеры жидкостей и газа в нагретых трубопроводах и баках. Области – атомная энергетика, космическая техника	ПКР – 26, 40, 50

Комплексные электрофизически параметры лучших пьезокерамических материалов, применяющихся различными фирмами, примерно одинаковы.

Такими параметрами являются:

а) для высокочувствительной ПК, изделия из которой работают в режиме приема (преобразования механической энергии и электрическую), это комплексные параметры приема [26]:

$$\frac{K_{31}}{\sqrt{\rho V_3^E}} \times 10^5 = (8{,}0 - 8{,}5) м \times кг^{-1/2} \times с^{1/2}, \quad (2.1)$$

$$\frac{K_{33}}{\sqrt{\rho V_3^E \times tg\delta}} \times 10^3 = (1{,}1 - 1{,}2) м \times кг^{-1/2} \times с^{1/2}, \quad (2.2)$$

где K_{31}, K_{33} – коэффициенты электромеханической связи;

ρ – плотность, кг/м^3;

V_3^E – скорость звука, м/с;

$tg\delta$ – тангенс угла диэлектрических потерь.

б) для ПК, работающей под воздействием сильных электрических полей и (или) механических напряжений, в процессе преобразования электрической энергии в механическую (например, в мощных ультро звуковых излучателях), комплексный параметр – $(d_{33} \times V_3^E)^2 \times 10^{-12} = (1{,}15 - 1{,}20) K^2 \times м^2 \times H^{-2} \times с^{-2}$, где d_{33} – пьезоэлектрический модуль.

в) для пьезокерамических материалов частотноселективных устройств характерен большой диапазон значений диэлектрической проницаемости (ε33/ε0~ от 400 до 2000) и коэффициента электромеханической связи (K_p= от 0,1 до 0,45) при малых значениях относительного отклонения резонансной частоты в

интервале температур от минус 25 до плюс 85 °С (не более 0,2 %) и во времени (за декаду не более 0,2 %).

Керамика системы ЦТС по данной классификации находится в 1-ой , 2-ой, 3-ей, 8-ой и 9-ой группах, конкретно керамика ЦТС – 19 находится в 3-ей группе. Ее характерные свойства и назначения следующие: ПК с повышенной чувствительностью к механическому напряжению. Высокие значения K_p, K_{15} с малыми величинами ε. Высокие значения g_{ij}.

По данным специалистов [25] керамика на основе ЦТС в общем объеме производства всей керамики доминирует перед другими. Это связано с их функциональными возможностями, благодаря наличию в этой системе морфотропной области, склонной к структурному фазовому переходу.

Результаты научного поиска по разработке керамических материалов в масштабах науки и производства показали, что существует две глобальные тенденции:

– улучшения формируемости порошковых тел;

– улучшение свойств и расширение областей применения.

В научном сообществе существует мнение, что из огромного числа промышленных материалов на основе неметаллических неорганических веществ только керамика удовлетворяет этим двум условиям, определяющим вектор их промышленного применения. Однако известно, что теория и практика дополняют друг друга. Что касается керамики, то область ее применения постоянно расширяется от конструкционных материалов до материалов электротехнического, биологического, оптического и других направлений. Естественно, что накапливается опытом производства керамики, нужны новые подходы к ее использованию, соответственно нужны, не только теоретические, но и практические знания.

2.2 Действие взрывного прессования на состояние тонкой структуры материала

Статическое прессование керамических порошков показало, что чем выше степень деформации порошковых частиц, тем больше плотность прессовок. Плавное же приложение нагрузки способствует медленному во времени изменению напряжений, создавая тем самым условия для полной их релаксации частиц. Это означает, что пластическая деформация соответствует определенному уровню создаваемых напряжений.

Механизм действия взрывного прессования иной. В процессе взрывного прессования движение прессуемых частиц происходит со скоростями в пределах от 10^3 м/с до 10^{-6} м/с. За это время возникающие напряжения не успевают релаксировать полностью . Пластическая деформация частиц порошковой массы сопровождается ростом в кристаллической решетке микротрещин 2 и 3 рода, изменением областей когерентного рассеивания (далее ОКР), увеличением плотности дислакаций [27], оставшаяся часть энергии перейдет в другие формы (нагрев, перемещение порошковой массы и др.) [28].

Изложенное выше указывает на сложную природу явлений в процессе уплотнения порошкового тела.

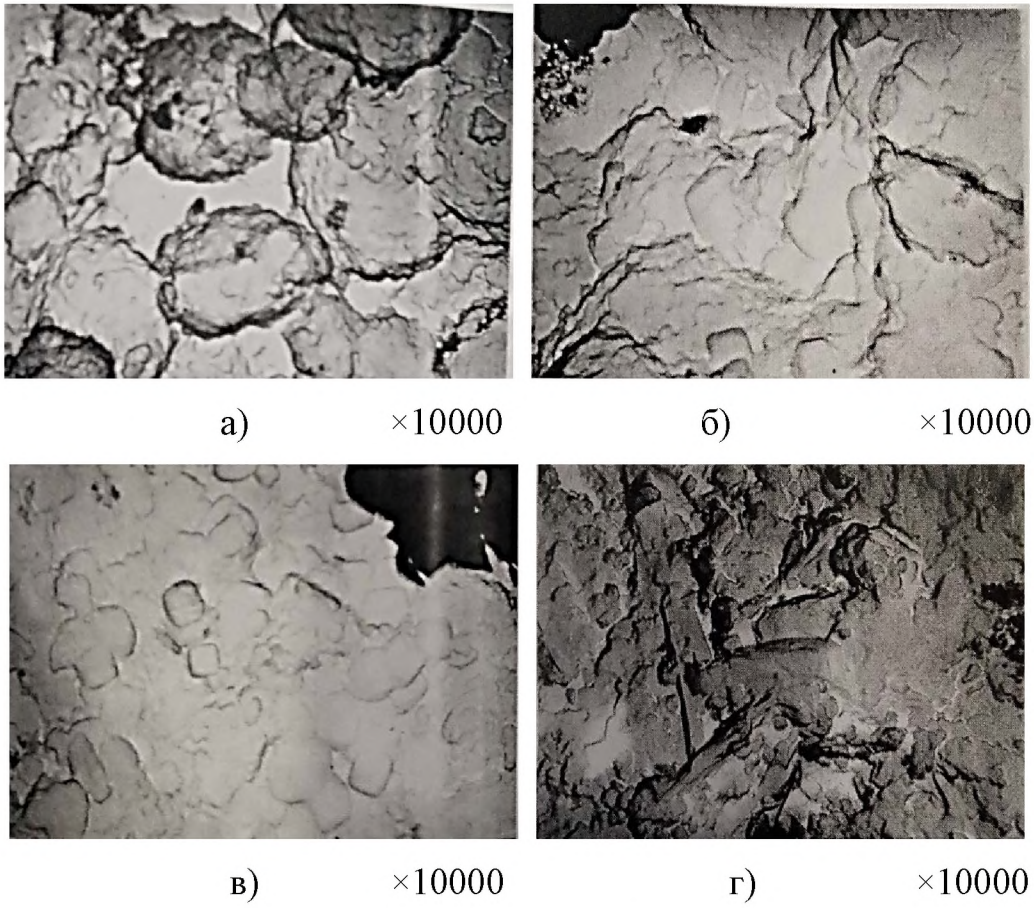
Для науки и практики важно знать: какие процессы отвечают за изменения с состоянии тонкой структуры в материале системы ЦТС – 19 при воздействии ударной волны, какие роли играют падающая и отраженная волны.

Для нашего исследования значимыми вопросами являются: какое состояние структуры после взрывного прессования следует считать необходимым и достаточным для реализации в теорию и практику производства керамических материалов системы ЦТС – 19; каким образом обеспечить эти условия.

Чтобы ответить на поставленные вопросы необходимо было провести микрофактографические исследования на установке ДРОН – 3, как показано на рисунке 2.1 для керамики системы ЦТС – 19. Набор импульсов в каждой точке осуществляли в течение от 10 до 100 секунд регистрацией с помощью стинциляционного счетчика с шагом сканирования 0,05 ° [16].

Результаты взрывного прессования по плоским схемам указывает на то, что

линии, ответственные за ОКР во всех исследуемых образцах монотонно повышается с увеличением плотности [16] и по мере повышения степени деформации и плотности порошковых прессовок величина блоков постоянно уменьшается. При определенных значениях ρ_3 этот процесс тормозится, а затем происходит рост ОКР. С увеличением доли отраженной волны в процессе уплотнения порошковой массы (прессовки), тем раньше происходит этот рост. Скорее всего это происходит за счет необратимого процесса нагрева. С повышением доли отраженной волны возрастает температура нагрева.



а) ×10000 б) ×10000

в) ×10000 г) ×10000

Рисунок 2.1 – Микрофактографические снимки керамики системы ЦТС −19: а) – $V = 220$ м/с; б) – $V = 300$ м/с; в) – $V = 380$ м/с; г) – $V = 460$ м/с

Релаксация контактных напряжений происходит путем дробления частиц. Дальнейшее повышение скорости взрывного прессования повторно приводит к росту микронапряжений, склонных, в итоге, к снижению. В работе [16] утверждается, что это может быть связано с отжигом прессуемого материала

и изменением степени тетрагональности кристаллических решеток. Подтверждение этому факту в данной работе приводятся результаты прямых измерений параметров кристаллической решетки (a, c, c/a, $\sqrt[3]{a^2 \times c}$) керамики системы ЦТС – 19 как указано в таблице 2.1.

Это говорит о том, что есть возможность смещения границ морфотропной области без изменения химического состава керамики технологическими методами. Для ампульных схем взрывного прессования характер протекающих процессов будет определяться условиями смещения кристаллических точек в область пониженных значений плотности ρ_3 в таблице 2.2 [16].

Таблица 2.2 – Влияние параметров взрывного прессования на состояние атомно – кристаллической структуры материала

Схема взрывного прессования	Энергия подпрессовки в отраженной волне $E_{от}$, %	Характеристики тонкой структуры				
		ЦТС – 19				
		a, нм	c, нм	c/a	ОКР	$\Delta a/a$ 10^3
1	2	3	4	5	6	7
Плоская	<5,0	0,4009	0,4109	1,025	19,0	2,9
	15,0… 20,0	0,4019	0,4135	1,029	23,0	2,3
	45,0…50,0	0,4019	0,4148	1,032	35,4	1,6
Цилиндрические заготовки	<10,0	0,4009	0,4129	1,030	33,0	2,0
	15,0…20,0	0,4017	0,4150	1,033	37,5	1,4
	45,0…50,0,	0,4019	0,4160	1,035	44,0	1,6
Трубные заготовки с цельнометаллическим стержнем	<10,0	0,4018	0,4143	1,031	26,0	2,5
	15,0…20,0	0,4019	0,4152	1,033	41,5	1,8
	45,0…50,0	0,4020	0,4165	1,036	34,9	1,2
Трубные заготовки со стержнем, заполненным балластным материалом	<10	0,4018	0,4127	1,027	20,0	2,7
	15,0…20,0	0,4019	0,4139	1,030	33,0	2,1
	45,0…50,0	0,4019	0,4161	1,035	34,5	1,7

По выясненным результатам прямых расчетов сделан обобщающий вывод: в материаловедении возможность активного влияния на состояние тонкой структуры керамических материалов путем влияния параметров взрывного прессования на состояние тонкой структуры керамических материалов системы ЦТС – 19. Результатом такого воздействия являются такие факторы: повышение микронапряжений и плотности дислокаций, диспергирование структуры путем уменьшения ОКР, смещения границ морфотропной области [16].

2.3 Особенности технологических процессов формирования пьезокерамических систем ЦТС

Чтобы понять физическую и химическую сущность процессов, лежащих в основе формирования пьезокерамики со специальными свойствами следует установить движущие силы, способствующие превращению изолированных частиц порошкового тела в единую систему микроскопических монокристаллов, связанных между собой прослойками – межзеренными границами. В том числе кинетические и термодинамические механизмы переноса массы частиц способствует образованию областей, в которых часть поверхности зерен контактирует с газовой фазой образования поры.

Согласно выбранному объекту исследования мы относим керамику к композиционным материалам, что, как будет показано ниже, значительно упрощает понимание взаимосвязи всех свойств данного объекта и позволяет найти способы управления значениями параметров этих свойств. Конечно, есть и отличие керамики от, например, композитов типа твёрдая фаза – полимер. Оно заключается в механизме образования новой системы, при котором формируются минимум две взаимно проникающие твёрдые матрицы: одна кристаллическая, а вторая, аморфная. Это роднит керамику с ситаллом – различие между этими двумя формами материалов только в ширине и протяжённости межфазных границ [9].

Движущей силой любого физико-химического процесса является повышенная свободная энергия системы. Следовательно, для возможности формирования керамики, частицы порошков, образующих прессовку должны обладать большим значением энергии Гиббса по сравнению с зёрнами керамики. Но, так как любая система самопроизвольно развивается в направлении снижения внутренней энергии, самопроизвольное повышение энергии материальных объектов невозможно. Из сказанного следует вывод, что необходимым условием, при котором возможно превращение прессзаготовки в керамику, является предварительное совершение работы над исходными порошками, т.е. их перевод в активное состояние. В настоящее время мерой активности порошка твёрдой фазы предложено считать разность между значением его энергии Гиббса (в пересчёте на один моль или единицу массы) и энергией Гиббса того же количества определяемой фазы в виде монокристалла.

2.4 Оптимизация параметров взрывного прессования керамических материалов

В общем цикле производства сегнетокерамических изделий процессы уплотнения и формообразования являются технологическими операциями, подготавливающими порошковый материал к последующему спеканию. В этой связи оптимизация энергетических и технологических параметров должна быть направлена на создание условий, способствующих в последствии успешному протеканию процессов усадки и структурообразования.

Методы взрывного прессования и спекания имеют свои особенности и требуют, соответственно, различного подхода в оптимизации технологических режимов. После взрывного прессования порошковую заготовку спекают, а при спекании обработанный взрывом материал подвергают повторному помолу, смешиванию с пластификатором и последующему статическому прессованию. Только после этого заготовка поступает на спекание. Рассмотрим в

этой связи основные задачи, которые ставит перед собой первая и вторая технологии.

Получение высокой плотности порошковых заготовок при взрывном прессовании, во многом предопределяет создание благоприятных условий для создания после спекания изделий с низкой пористостью [29]. Плотность порошковой заготовки после спекания может приближаться к плотности компактного материала. Вместе с тем, при спекании порошковой заготовки с высокой начальной плотностью снижается величина допустимой усадки материала, и появляется возможность получения изделий сложной геометрической формы. Традиционные в порошковой металлургии требования плавного перехода от одного сечения к другому и изменение конструкции изделия в направлении его упрощения при этом уже не являются регламентирующими. Вероятность образования трещин, вызванных усадкой порошкового материала при спекании в высокоплотных заготовках в этой связи резко снижается. Подобная задача не может быть решена традиционными способами формообразования и уплотнения.

Технология спекания не допускает наличия микро- и макротрещин в порошковой заготовке. В процессе спекания возникающие в устьях трещин внутренние напряжения в большинстве случаев направлены таким образом, что действуют не на их «залечивание», а на создание новых поверхностей отрыва атомных слоев [30]. Зародившиеся при прессовании трещины в процессе спекания увеличивают свою протяженность, делая порошковую заготовку непригодной для дальнейшего применения.

Создание структуры с развитой контактной зоной между частицами порошка также является важным условием в технологическом цикле получения прессовки. Образовавшиеся между частицами при взрывном нагружении «центры схватывания» имеют установившиеся межатомные связи. При нагреве данные зоны будут расширяться, увеличивая контактную поверхность. В этой связи можно ожидать сокращения начального этапа «припекания» частиц друг к другу, что должно облегчить процессы усадки и массопереноса.

Энергия, накопившаяся в компактируемом материале (она представлена всякого рода дефектами тонкой структуры), также должна облегчать процесс массопереноса, т.к. имеющаяся высокоразвитая дислокационная структура требует меньше усилий для подвижности материала, облегчая его дислокационновязкое течение [31, 32].

Обобщая вышесказанное, можно сделать вывод, что при взрывном прессовании критерием выбора физических и технологических параметров будет являться создание условий, обеспечивающих достижения следующих показателей:

– получение высокоплотной керамики без трещин, расслоений и сколов;

– создание структуры с развитой контактной поверхностью между частными порошка;

– накопление материалом внутренней энергии за счёт повышения дефектности тонкой структуры.

Данные факторы представлены в таблице 2.2. Какова роль каждого из них для получения заготовок с высокими эксплуатационными характеристиками будет установлено в последующих главах.

При спекании акцент в выборе оптимальных физических и технологических параметров смещается в сторону получения шихтового материала с максимальной дефектностью тонкой структуры и диспергированной структурой. Образование контактных зон между отдельными частицами и связанное с этим явление конгломерации будет в данном случае отрицательно сказываться на свойствах порошкового материала в связи с осложнениями последующего помола шихты.

Анализ полученных значений показывает, что при получении плоских заготовок оптимальным можно считать режим, соответствующий второй серии экспериментов, когда доля отраженной волны составляла от 15 до 20 %. Образующаяся при этом микро- и макроструктура обладает наилучшим сочетанием свойств при условии, что удается достичь высокой относительной плотности порошковых заготовок.

При получении цилиндрических образцов по ампульной схеме прессования оптимальным следует считать также вторую серию экспериментов, хотя достичь столь же высоких показателей, как и на плоской схеме прессования, невозможно из-за явления осевой пористости. В этой связи, в дальнейших исследованиях данная схема не рассматривалась. При получении трубных заготовок с цельнометаллическим стержнем и со стержнем из металлической трубы, наполненной балластным материалом, показатели плотности, прочности и степени развитости контактной поверхности между частицами удается повысить, в том числе и в равнении с плоской схемой прессования и получить наилучшее сочетание свойств также во второй серий экспериментов.

Можно отметить, что степень дефектности тонкой структуры по сравнению с плоской схемой уменьшается, а конгломерация частиц увеличивается.

Таблица 2.3 – Оптимальные значения показателей физико-механических свойств заготовок, полученных по различным схемам взрывного прессования

Схема прессования	Энергия подпрессовки в отраженной волне E_{ox}, %	Оптимальные показатели физико-механических свойств		
		Прочность $\sigma_{изг}$, Н/мм^2	Размер частиц $L_{ср1}$, мкм	Доля транскристаллитного излома, %
Плоская	<5,0	20,2	0,31	11,0
	15,0…20,0	22,4	0,49	13,0
	45,0…50,0	16,7	0,85	17,0
Цилиндрические заготовки	<10,0	6,5	2,0	0,0
	15,0…20,0	17,2	1,5	1,0
	45,0…50,0	13,1	3,5	2,0
Трубные заготовки с цельнометаллическим стержнем	<10,0	22,5	0,43	15,0
	15,0…20,0	24,9	0,54	20,0
	45,0…50,0	17,8	1,08	25,0
Трубные заготовки	<10,0	21,0	0,45	15,0

со стержнем, за-	15,0…20,0	23,4	058	17,0
полнен-	45,0…50,0	18,6	1,2	21,0
ным балластным материалом				

В скобках проставлены значения величин плотности (%), соответствующие оптимальным показателям.

Прочность и плотность образцов трубной формы, полученных по ампульной схеме прессования, превосходит аналогичные покупатели образцов плоской схемы прессования. В этой связи, указанные схемы взрывного прессования могут быть рекомендованы для получения трубных и сложнопрофильных порошковых заготовок, из которых предполагается получение изделий специального назначения с высоким комплексом эксплуатационных характеристик.

Для процесса спекания условия максимальной дефектности атомно – кристаллического строения и структуры достигаются при применении плоской схемы прессования, когда доля отраженной волны не превышает 5 % (первая серия экспериментов). Ампульные схемы прессовани я не отвечают оптимальным условиям проведения спекания, в связи с чем, их использование с этой целью нежелательно.

Использование интеллектуальных процедур при выборе оптимальных схем и параметров взрывного прессования позволяет до минимума свести возможные негативные последствия, связанные с принятием некорректного решения. Это повышает эффективность технологии взрывного прессования и спекания.

Выводы по второй главе

Изучены параметры взрывного прессования и способов уплотнения при спекании порошковых заготовок на их структуру и физико-механические свойства. Установлено, что взрывное прессование способствует получению заготовок с высокой плотностью до 98 % и прочностью, дефектностью атомно – кристалличе-

ского строении при уменьшении размеров порошковых частиц. Показано, что технологичным и эффективным способом управления структурой и физико-механическими свойствами пьезокерамичееких заготовок при взрывном прессовании и спекания является регулирование величиной относительной плотности после прессования и энергией подпрессовки в отраженной волне. Определены критерии оптимизации процессов взрывного прессования и спекании порошков. Для взрывного прессования в качестве основных критериев выступают плотность и прочность прессуемых заготовок, повышенная дефектность тонкой структуры материала, малый размер порошковых частиц, образование областей схватывания между частицами. В случае спекания критериями оптимизации являются высокая дефектность атомно – кристаллического строения и минимальный размер частиц. Показано, что предпочтительным способом взрывного прессования по плоской и ампульной схемам прессования является уплотнение материала под действием ударной и отраженной волн (доля энергии подпрессовки в отраженной волне составляет от 15 до 20 %), а наиболее эффективным способом спекания – нагружение материала только в условиях плоской схемы энергией ударной волны (доля энергии подпрессовки в отраженной волне не должна превышать 5 %).

Глава 3 Формирование структуры и свойств керамических материалов

3.1 Представления о механизме деформирования пористой среды в процессе спекания

Известно, что физические исследования по процессам спекания появились в 1946 году, почти, одновременно с появлением работ Я.И. Френкеля («О вязком течении твердых тел») и Б.Я. Пинеса («О спекании в твердой фазе»). В работе Я.И. Френкеля [33] дано математическое описание физической идеи этого явления: «самопроизвольное» уплотнения пористого тела обусловливается тенденцией к уменьшению свободной поверхностной энергии, при этом кинетика процесса определяется скоростью вязкого течения (ползучести среды), в которой расположены поры. Такой процесс вязкого течения был назван им непороговым и развивается под действием влияния капилярного давления.

В работе Б.Я. Пинеса [30] был сформулирован молекулярный диффузионный механизм «залечивания» замкнутой поры в кристаллическом теле. Для описания «залечивания» изолированной поры Б. Пинеса использовал формулу Томасса, по которой можно определить избыточное давление пара над изогнутой поверхностью жидкости [30]:

$$\Delta P = \frac{\alpha}{R} \times \frac{\sigma}{KT} \times P_0, \qquad (3.1)$$

где α – коэффициент поверхностного натяжения, Н/м;

R – радиус кривизны поверхности, м;

σ – атомный объем, м^3;

K – постоянная Больцмана, Дж×К$^{-1}$;

T – температура, °С;

P_0 – давление пара над плоской поверхностью, Па.

Как видим, эта формула не содержит массы частиц, что означает возможность применить ее к расчету частиц, масса которых равна нулю, т.е. к вакансиям в кристаллической решетке. Тогда, согласно выводам Я.Е. Гегузина [34], «эту формулу можно использовать для того, чтобы «залечивание» изолированной по-

ры можно описать, как испарение «капли пустоты» в кристалле; уход вакансий с поверхности поры осуществляется при этом диффузионным механизмом [35].

На этой теоретической основе развивалась и практика прессования порошковых материалов. Нужно было удовлетворять запросы практики в сфере получения жаропрочной керамики, решать проблемные задачи в сфере прочности твердых тел при высоких температурах, т.е. задача трансформировалась в решение, связанное с термодинамическим состоянием элементов структуры реального кристаллического тела.

Поведение пор в реальной кристаллической сфере имеет хаотический характер, поэтому данная среда термодинамически неравновесна и всегда стремится к уменьшению свободной поверхностной энергии. Это стремление, по мнению Я.Е. Гегузина, может быть реализовано в трех процессах [34]:

а) процесс собирательной рекристаллизации, приводящей к уменьшению суммарной поверхности границ раздела;

б) «залечивание» отдельных пор, сопровождающееся увеличением пикнометрической плотности пористого тела;

в) коалесценция пор, сопровождающаяся уменьшением суммарной поверхности при неизменном их объеме, т.е. неизменной пикнометрической плотности пористого тела.

Используя понятия «внешнее» и «внутреннее» спекание пористого тела, можно дать оценку максимального уменьшения свободной энергии. Если предположить, что в пористом теле содержится n одинаковых пор радиуса R, тогда «внешнее» спекание пористого тела определяется по формуле [34]:

$$\Delta F_{внеш} = 4\pi R^2 an, \tag{3.2}$$

где a – удельная поверхностная энергия на границе фаз.

«Внутренее» спекание пористого тела определяется по формуле [34]:

$$\Delta F_{внутр} = 4\pi Ra(nR^2 - R_0^2), \tag{3.3}$$

Из условия сохранения объема пор следует, что $R_0 = n^{\frac{1}{2}} \times R$, тогда «внутренее» спекание пористого тела определяется по формуле [34]:

$$\Delta F_{внутр} = 4\pi R^2 an\left(1 - n^{-\frac{1}{2}}\right), \quad (3.4)$$

Разделив уравнение 3.4 на 3.2, получим безграничный размер поры:

$$X = \frac{\Delta F_{внутр}}{\Delta F_{внеш}} = \frac{4\pi R^2 an\left(1-n^{-\frac{1}{2}}\right)}{4\pi R^2 an} = 1 - n^{-\frac{1}{2}}, \quad (3.5)$$

т.е. при больших значениях *n* имеем x≈1.

Следовательно, «внешнее» и «внутреннее» спекание имеют равноценную значимость. Если в пористом теле образуются области с преобладанием «внутреннего» спекания, т.е. «залечивание» пор в прессовке будет происходить путем коалесценции. Если же в пористом теле будут образовываться области «внешнего» спекания, то «залечивание» пор в прессовке будет происходить по вакансионному пути.

Из анализа литературных источников видно, что классическое определение термина «спекание» претерпевает множество вариантов, в зависимости от научной школы исследователей. Однако, главной составляющей любого определения данного феномена являются основные закономерности, связывающие процесс уплотнения со свойствами исходных порошков при изотермическом и неизотермическом воздействии на них. С учетом сказанного за базовое понятие «спекание» примем следующее определение: спекание – это процесс нагрева и выдержки «порошковой формовки при температуре ниже точки плавления основного компонента, с целью обеспечения заданных механических и физико-химических свойств».

Авторский коллектив [36] утверждают, что это определение более универсально при замене понятия «порошковая формовка» на «порошковое тело». Это «тело» может представлять собой как порошковую формовку, так и свободно насыпанный металлический порошок. Последнее замечание очень важно для нашего исследования, ибо на указанные свойства в изделиях можно существенно влиять и до спекания и во время спекания.

3.2 Влияние температуры и скорости нагрева на состояние тонкой структуры керамических заготовок

Высокая степень дефектности тонкой структуры, образовавшаяся в ре зультате взрывного прессования, приводит систему в термодинамически неустойчивое состояние. Последеформационный нагрев материала способствует протеканию на атомно – кристаллическом уровне многочисленных субмикропроцессов, приводящих систему в состояние более устойчивое, приближающееся к равновестному [37]. Об этом, в частности, свидетельствует изменение профиля рентгеновских дифракционных линий (0 0 2), (2 0 0) и (2 2 14)в области максимумов керамик ЦТС – 19, как показано на рисунке 3.1. Образцы были получены методом взрывного прессования по плоской схеме прессования, и подвергнуты нагреву в диапазоне температур от 20 до 1250 °С для ЦТС – 19.

Прямыми измерениями физического уширения рентгеновских дифракционных линий, снятых на малых и больших углах отражения, была произведена оценка состояния тонкой структуры. Исследовали образцы взрывного прессования и спекания, нагретые со скоростями 100 и 1000 град/час до соответствующих температур изотермической выдержки. Результаты исследования представлены на рисунке 3.1, 3.2 и в таблице 3.1.

Результаты по определению физического уширения рентгеновских дифракционных линий на малых углах отражения свидетельствуют, как изображено на рисунке 3.2, что нагрев со скоростью 100 град/час, показано на кривой 1, не приводит к заметному снижению дефектов как для первой, так и для второй группы образцов вплоть до температуры 400 °С. Последующий нагрев интенсифицирует процесс аннигиляции дефектов тонкой структуры более активно, хотя для образцов после спекания данный процесс начинается при температуре на от 10 до 40 град. ниже, чем для образцов после взрывного прессования. Данное обстоятельство может быть связано с тем, что исходное состояние тонкой структуры образцов спекания является более дефектным

в сравнении с образцами взрывного прессования. Повышение степени дефектности, по-видимому, смещает температуру начала отжига в область пониженных температур.

Нагрев со скоростью 1000 град/час смещает данные точки в область более высоких температур от 600 до 650 °С, как показано на кривой 2. Подобная тенденция сохраняется.

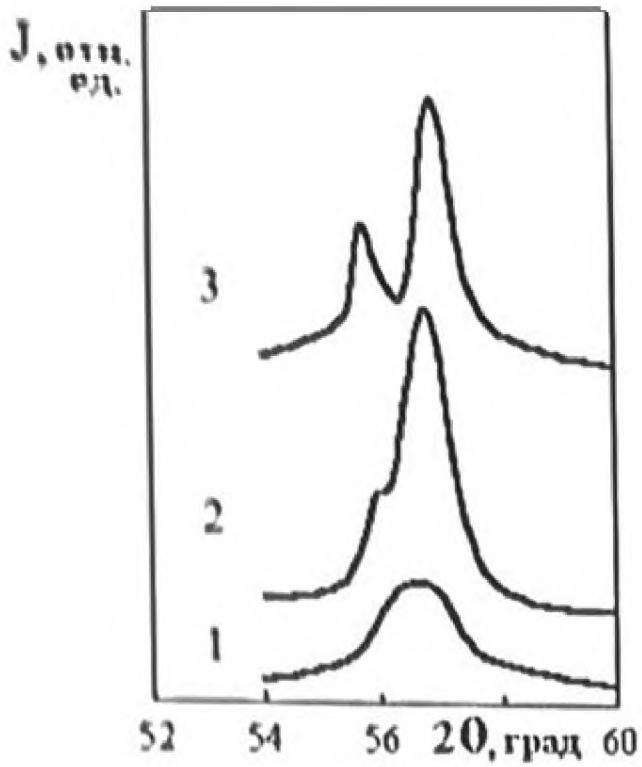


Рисунок 3.1 – Влияние температуры нагрева на изменения профиля рентгеновских дифракционных линий: керамика ЦТС – 19, линия (0 0 2 0), (2 0 0): 1 – Т = 20 °С; 2 – Т = 1100 °С; 3 – Т = 1250 °С

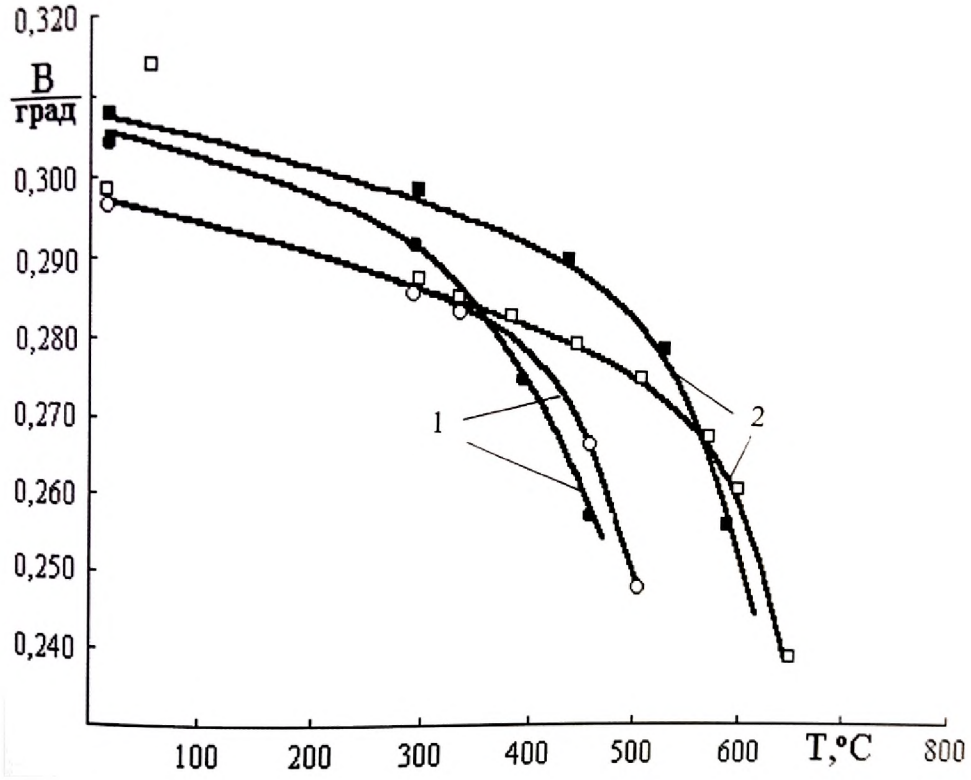


Рисунок 3.2 – Уширение рентгеновских дифракционных линий на малых углах отражения при различных скоростях подъема температуры: 1 – скорость подъема температуры 100 град/час; 2 – скорость подъема температуры 1000 град/час; ○, □ – образцы после взрывного прессования; ●, ■ – образцы после спекания.

Таблица 3.1 – Результаты рентгенографических исследований по влиянию скорости нагрева на температуру отжига материала

Марка материала	Технология получения образцов	Температура начала снижения физического уширения рентгеновских дифракционных линий			
		20 < 50°		20 >50°	
		100 град/час	1000 град/час	100 град/час	1000 град/час
ЦТС-19	ВП	420,0	620,0	410,0	615,0
	УВА	395,0	615,0	385,0	605,0

Очевидно , что нагрев способствует изменению концентрации и перерас пределению дефектов решетки. Спектр прои сходящих процессов

здесь чрезвычайно широк: миграция и аннигиляция вакансий, диссоциация сложных вакансионных комплексов, стоки вакансий и образование атмосфер вокруг дислокаций. перемещение и аннигиляция дислокаций, увеличение ОКР. Последнее происходит при температурах более высоких, чем процессы снятия микронапряже ний. Аналогичный характер отмечается на всех керамических составах, представленных в таблице 3.1.

Таким образом, нагрев приводит к снижению уровня дефектности тонкой структуры, уменьшению числа активно действующих источников и стоков вакансий и дислокаций. С повышением скорости нагрева начало интенсивного отжига дефектов смещается в область повышенных температур . Это свидетельствует о возможности их сохранения, в том числе при температурах, соответствующих активной усадки материала.

3.3 Особенности усадки керамики взрывного прессования и ударно – волновой активации при спекании

Существенным в вопросе формирования структуры и свойств порошковой заготовки при спекании является знание закономерностей , которые определяют ход уплотнения и его конечный результат.

Накопившаяся в материале энергия в виде дефектов атомно – кристаллического строения непосредственно связана с энергией активации процесса спекания, величина которой может быть определена по скорости усадки материала в процессе изотермического спекания [38].

Подобный подход основан на принципе активирующего действия несовершенств атомно – кристаллического строения вещества, согласно которому общий ход уплотнения порошков при спекании определяется наличием несовершенств атомно – кристаллического строения и их устранением при нагревании спе каемого тела. В начале спекания большая концентрация несовершенств обусловливает высокую скорость уплотнения , которая снижается вследствие одновременно развивающегося процесса их устранения.

Феноменологический подход в решении вопроса усадки материала при спекании, предложенный В.А. Ивенсеным [39], позволил автору в форме трансцендентного уравнения выразить связь между уменьшением объема пор при изотермическом спекании и временем изотермической выдержки [39]:

$$V = V_H \times (q \times m \times \tau + 1)^{-\frac{1}{m}}, \qquad (3.5)$$

где V– величина, характеризующая объем пор в момент времени изотермической выдержки τ;

$V_{\text{Н}}$ – величина, характеризующая объем пор в начале изотермической выдержки ($\tau = 0$);

q – коэффициент, соответствующий значению скорости сокращения 1 см^3 объема пор в начале изотермического спекания (при $\tau = 0$), т.е. начальная относительная скорость сокращения объема пор;

m – показатель интенсивности торможения усадки в процессе спекания (безразмерная константа материала);

τ – продолжительность изотермического спекания, мин.

Эта зависимость позволяет определить кинетические константы порошкового материала, среди которых особый интерес имеют энергия активации процесса устранения несовершенств атомно – кристаллического строения ($E_{\text{а}}$) и энергия активации течения, обусловленная наличием несовершенств ($E_{\text{в}}$).

Для чистоты проведения эксперимента исследования по определению $E_{\text{а}}$ и $E_{\text{в}}$ проводили на керамике состава ЦТС – 19, имеющей наряду с тетрагональной – ромбоэдрическая [40 – 42]. Данные фазовые превращения сопровождаются изменением удельного объема и способны искать действительную картину происходящих процессов.

На первом этапе исследований изучали поведение только образцов после статического прессования и спекания. Образцы взрывного прессования с энергетической точки зрения не могли быть в данном эксперименте оценены и сопоставлены с образцами статического прессования. В соответствии с условиями опыта величины относительной начальной плотности образцов

должны быть идентичными. В условиях проводимого эксперимента эта величина составляла примерно 58 %.

Для выявления степени и характера влияния гранулометрии на процесс спекания, эксперимент был расширен за счет образцов статического прессования из порошкового материала, прошедшего дополнительный помол с получением среднего размера частиц 1,6 мкм, что почти вдвое меньше исходного. Соответствующая гистограмма полученного керамического материала представлена на рисунке 3.4.

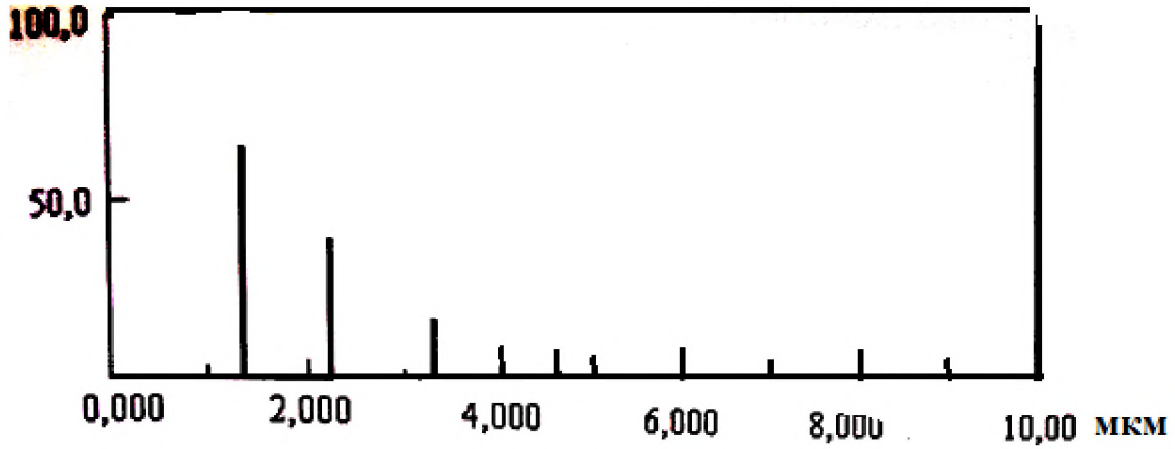


Рисунок 3.4 – Гистограмма порошка после дополнительного помола

Вместе с тем, были исследованы образцы после спекания, отжиг которых при температуре 750 °С в течении 2-х часов позволил привести тонкую структуру материала в состояние аналогичное исходному порошку, о чём свидетельствуют данные по физическому уширению линий (0 0 1 0) и (1 1 2 1), снятых на больших и малых углах отражения. Это дало возможность определить роль дефектности тонкой структуры в процессах усадки материала. Температуру изотермической выдержки варьировали в пределах от 910 до 1120 °С с шагом 30 °С. Нижнее пороговое значение температуры определяли исходя из минимальной чувствительности к процессу усадки; верхнее – из условия сохранения стехиометрического состава материала.

Важным при проведении эксперимента являлся вопрос о выборе времени изотермической выдержки, особенно для начального значения, которое должно

соответствовать моменту полного прогрева образца на заданную температуру.

Это позволило определить, что при толщине заготовки 4 мм время необходимое для её прогрева на всю толщину составляет 5 мин. Данное значение было принято в качестве начального времени изотермического спекания (τ_0). В этой связи, время изотермической выдержки образцов составило 5, 30 и 120 минут [41]. Температуру изотермического спекания образцов варьировали в пределах от 910 до 1120 °С с дискретным шагом, равным 30 °С.

Величину плотности порошковых заготовок после различных температурных и временных режимов спекания определяли гидростатическим методом на аналитических весах марки *BJIA* – 200.

В соответствии с указанной методикой [43],эксперименты были дополнены данными дилатометрического анализа. Исследование проводили на установке *« Netzsch – 402E»* с разрешающей способностью примерно 10^{-7} %. С целью снижения интенсивности улетучивания висмута нагрев осуществляли при избыточном давлении аргона. Скорость подъема температуры составляла 50 град/мин. Изотермическая выдержка образцов на каждой температ урной ступени составляла 120 минут. Дилатометрические кривые процесса усадки пьезокерамических образцов представлены на рисунках 3.5, 3.6, 3.7.

Кривые уплотнения пьезокерамических образцов указывают на наличие единого механизма процесса для начала спекания при малой усадке (на первой ступени) и при более высоких температурах со значительным уменьшением пористости к концу спекания.

Графики свидетельствуют, что выдержка образцов при каждой температуре изотермического спекания приводит к снижению скорости усадки. Можно предположить, что повышение температуры ускоряет не только течение вещест ва, но и увеличивает скорость устранения несовершенств атомно – кристал лического строения, что вызывает уменьшени е их концентрации. Каждой темпе ратурной ступени соответствует свой термо динамический баланс между скоростью течения вещества и скоростью устранения несовершенств кристаллической структуры. Повышение температуры приво-

дит к активации новых компонентов тонкой структуры материала (дислокаций, вакансий) и интенсификации процессов диффузии [44]. С течением времени происходит аннигиляция дефектов (д ислокаций , вакансий) и связанное с этим уменьшение их концентрации.

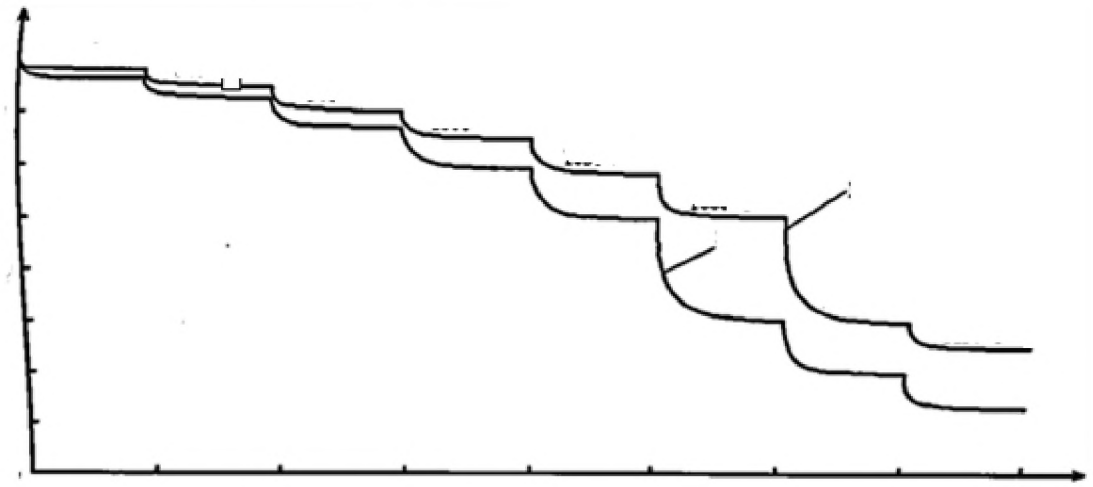


Рисунок 3.5 – Дилатометрические кривые процесса усадки пьезокерамических образцов: 1 – статическое прессование с дополнительным помолом порошка; 2 – статическое прессование

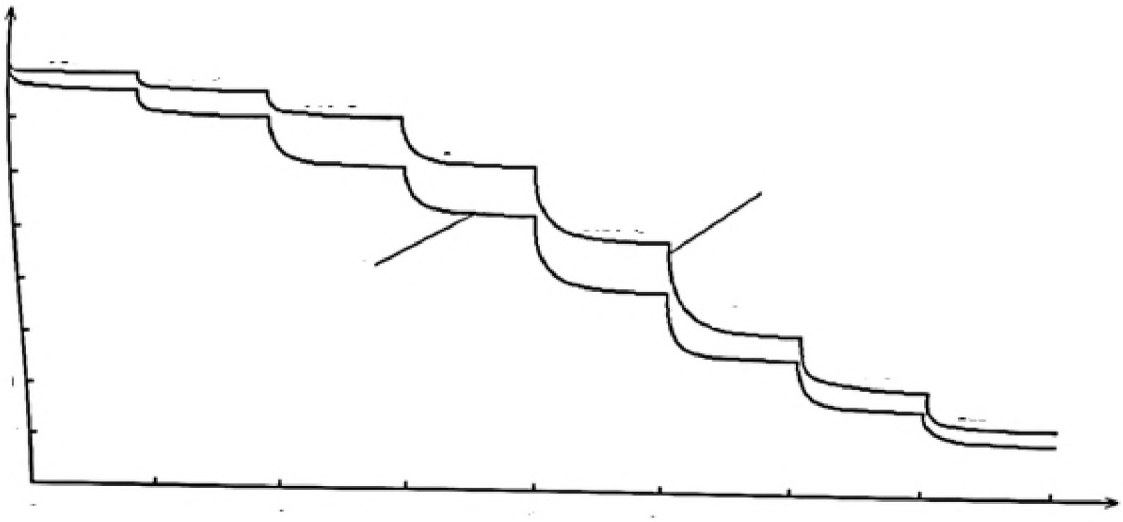


Рисунок 3.6 – Дилатометрические кривые процесса усадки пьезокерамических образцов: 1 – спекание с последующим отжигом (T = 750 °С); 2 – спекание

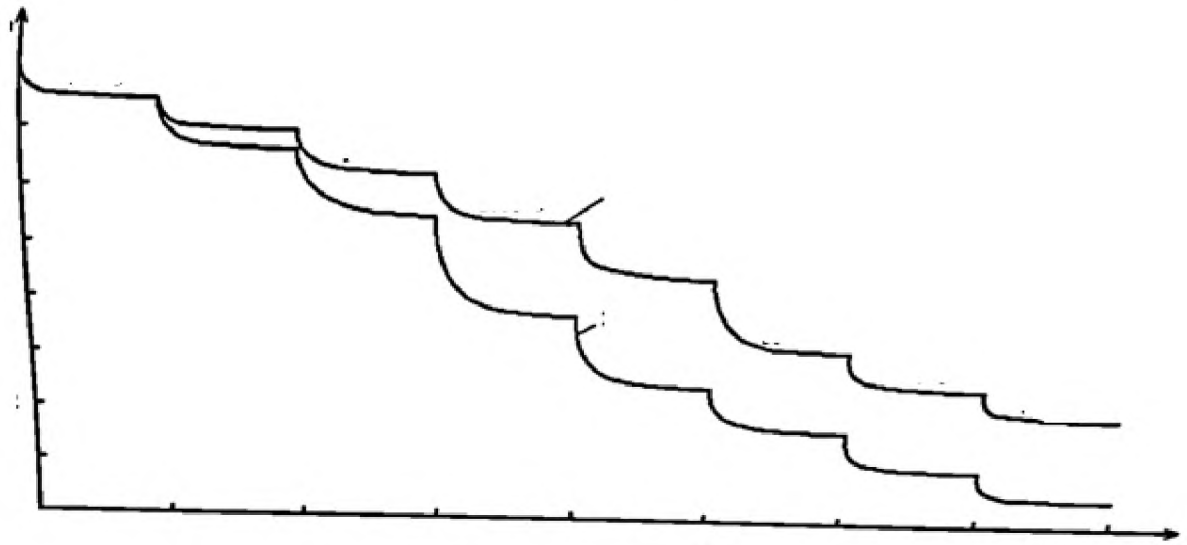


Рисунок 3.7 −Дилатометрические кривые процесса усадки пьезокерамическ их образцов: 1 – взрывное прессование с последующим отжигом (T = 750 °С); 2 – взрывное прессование

Таблица 3.2 − Зависимость энергии активации от способа получения керамики.

Способ получения образцов	Значение энергии активации $E_а/E_в$, ккал/г атом						
	Интервалы температур, °С						
	910…940	940…970	970…1000	1000…1030	1030…1060	1060…1090	1090…1120
Статическое прессование	248,0 322,5	226,9 295,6	185,0 229,0	166,8 217,5	137,1 175,6	119,5 142.5	110,5 140,3
Взрывное прессование	162,9 223,2	137,0 191,0	114,9 158,8	92,3 127,0	69,2 98,9.	52,1 77,2	40,7 62,8

В связи с тем, что при использовании технологии взрывного прессования порошковые заготовки имели высокие значения начальной плотностью, от 92 до 93 % от теоретической, определение их энергии активации при спекании, как было указано выше, проводили отдельно от образцов статического прессования и спекания. Результаты, отражающие величину энергии активации образцов после взрывного прессования и взрывного прессования с последующим отжигом

дефектов, представлены в таблице 3.2.

Данные таблицы свидетельствуют, что образцы после взрывного прессо вания имеют наименьшие значения энергии активации по сравнению с образцами, полученными по технологии статического прессования и спекания. Очевидно, это связано с тем, что помимо дефектов тонкой структуры и увеличения поверхностной энергии частиц за счет их измельчения, снижению величины энергии активации в этом случае способствует увеличение плотности образцов и повышение числа межчастичных контактов. О роли последних двух факторов свидетельствуют значения энергии активации спекания образцов после взрывного прессования и последующего отжига дефектов. Таким образом, их доля в интенсификации процесса усадки составляет от 10 до 30 %.

Показательными, в этой связи, являются дилатометрические исследования начального этапа усадки образцов керамики ЦТС – 19 различной реологической наследственности, показано на рисунке 3.8 и таблице 3.3.

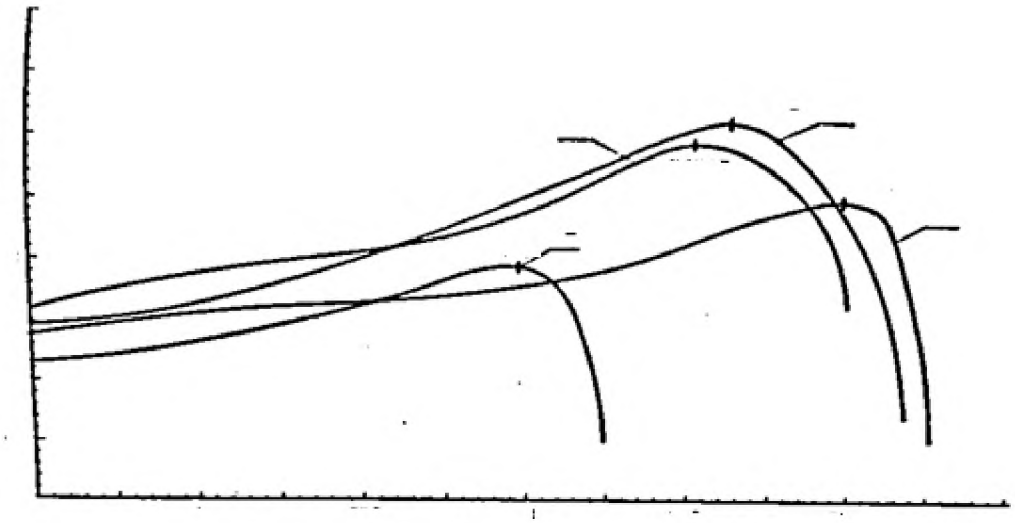


Рисунок 3.8 – Дилатометрические исследования начального этапа усадки образцов керамики ЦТС – 19 различной реологической наследственности: 1 – статическое прессование; 2 – спекание; 3 – взрывное прессование

Полученные в ходе исследования дилатометрические кривые, характери зующие начальный процесс уплотнения образцов после статического (кривая 4), взрывного (1) прессования и спекания (2) свидетельствуют, что на первой ста-

дии нагрева происходит увеличение размеров порошковых заготовок, вызванное термическим расширением материала . После достижения деленной температуры начинается процесс активной усадки керамики, которая продолжается до достижения максимальной плотности образцов.

Таблица 3.3 −Значения температуры начала усадки порошковых заготовок, полученных по различным технологическим схемам

Способ получения образцов	Температура начала усадки $t_{н.у.}$, °С
	Марка материала
	ЦТС – 19
Статическое прессование	936,0
Статическое прессование + помол	925,0
Ударно-волновая активация +отжиг	914,0
Ударно – волновая активация	849,0
Взрывное прессование + отжиг	793,0
Взрывное прессование	751,0

Для каждой группы исследуемых образцов были установлены температуры начала усадки ($t_{н.у.}$) материала, как показано в таблице 3.3. Образцы, полученные по технологии статического прессования, имеют наибольшие значения (для керамики ЦТС – 19 $t_{н.у.} = 936$ °С). Для образцов после спекания температура начала усадки смещается сторону более низких температур ($t_{н.у.}$= 849°С). Наименьшими значениями $t_{н.у.}$ = 751 °С) обладают образцы после взрывного прессования. Уменьшение температуры начала усадки порошковых заготовок, подверг нутых спеканию может быть объяснено повышенной дефектностью тонкой структуры материала по сравнению с материалом образцов после статического прессования. Дальнейшее понижение $t_{н.у.}$ для образцов после взрывного прессования связано, очевидно , с образованием в про цессе прессования материала более развитых контактов между порошковыми частицами.

Причиной повышенной активности усадки материала при спекании и сни-

жения величины $t_{н.у.}$ у образцов после взрывного прессования является, как показывают проведенные выше эксперименты, накопившаяся в материале энергия в виде дефектов тонкой структуры, приводящих материал в термодинамически неустойчивое состояние, а также развитые межчастичные контакты. О роли последних свидетельствуют также результаты, полученные при изучении Распространения в нагретых порошковых заготовках слабых акустических возмущений.

3.4 Влияние режимов прессования и спекания на фазовый состав материала

Фазовый состав материалов о многом предопределяет механические и электрофизические свойства сегнетокерамических элементов [45, 46, 47]. Наиболее сильно это проявляется в составах типа цирконат – титанат свинца и цирконат – титанат – магний – ниобат свинца, которые лежат в морфотропных областях.

Согласно [48, 49, 50] в области морфотропной границы существует совокупность двух фаз одного и того же твёрдого раствора, но с разными химическими потенциалами, т.е. одна фаза стабильна, другая – метастабильна. Существующие в материале микронапряжения и микрополя при их благоприятной ориентации будут способствовать стабилизации метастабильной фазы. Смещение границ морфотропной области зависит от большого числа факторов.

Определяющим здесь в первую очередь является обеспечение условий сохранения определенной стехиометрии компонентов в СКМ. Величина допустимого отклонения не должна превышать от 0,8 до 1,0 % [51]. Дериватографическими исследованиями, проведенными на аппарате системы *«Paulik»* с нагревом керамик от комнатной температуры до 1000 °С, установлено почти трехкратное повышение интенсивности потери общей массы у образцов после спекания в сравнении с исходным порошком при условии, что эта величина находится в допустимом диапазоне значений, как изображено на рисуноке 3.9.

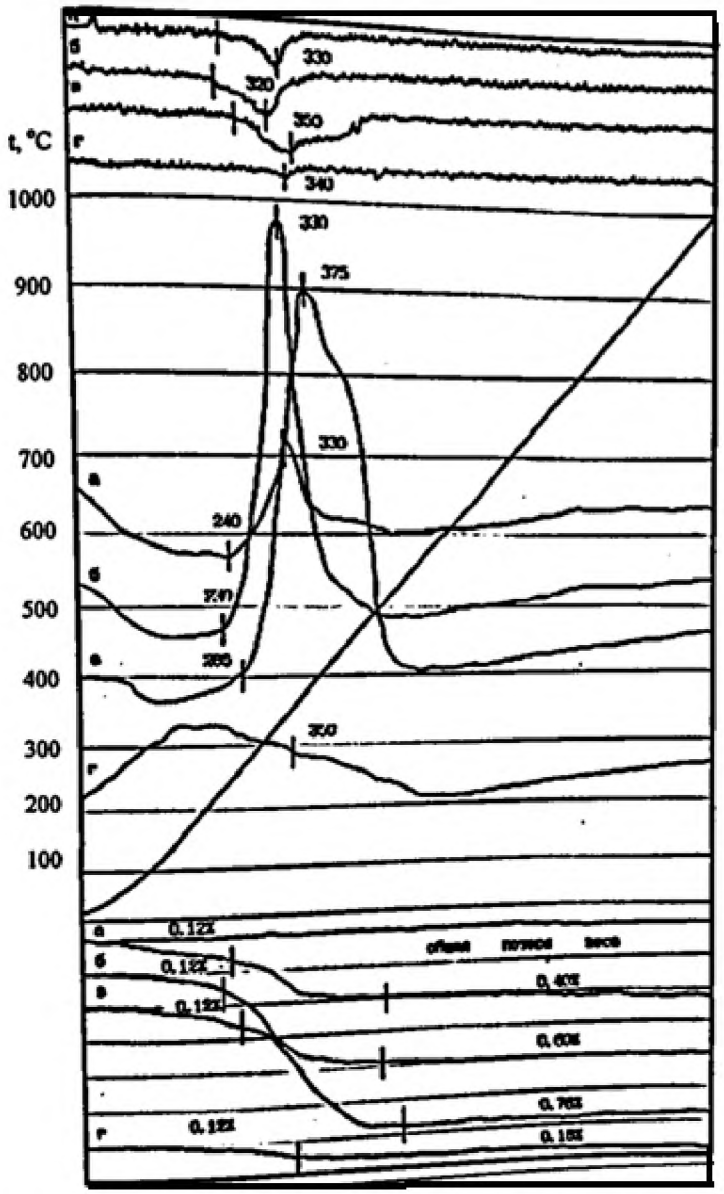


Рисунок 3.9 – Дериватограмма керамики ЦТС −19

Обращает на себя тот факт, что с повышением скорости взрывного прессования активность процессов возрастает, а температура начала активной потери массы смещается на от 50 до 70 °С ниже.

Таким образом, к образцам взрывного прессования, более склонным к нарушению стехиометрического состава в связи с повышенной активностью диффузионных процессов, необходимо применять специальные технологические приемы, исключающие, или снижающие данные явления. Уравновешивание парциального давления паров обеспечивается в технологии керамического производства применением специальных атмосферообразующих засыпок [35].

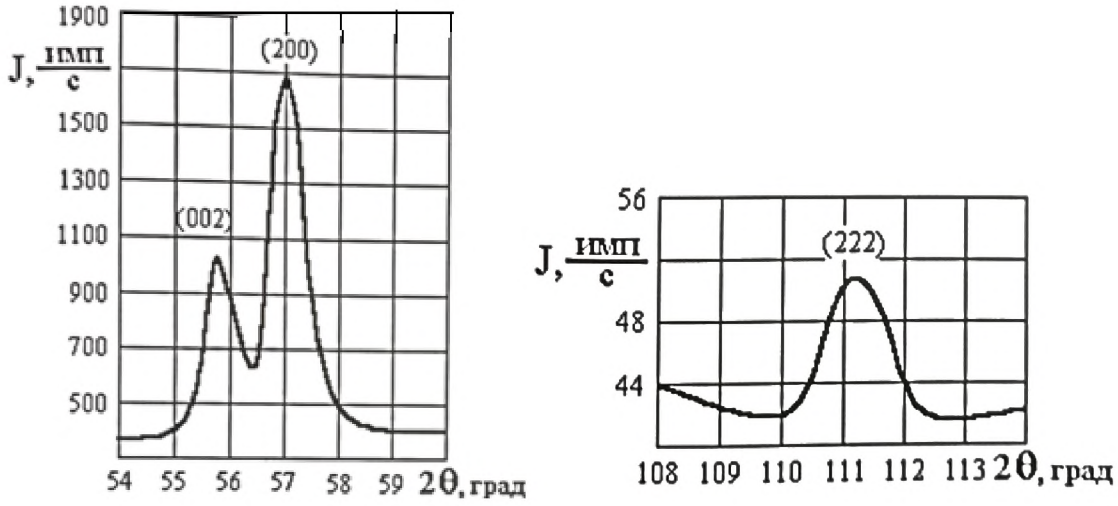
Они представляют собой синтезированные порошкообразные массы, химический состав которых аналогичен составу спекаемого материала при условии, что содержит повышенное количество наиболее легкоплавкого и легкоулетучиваемого компонента.

В работах [52, 53, 54, 55] для керамик состава ЦТС предлагалось компенсировать подобные явления применением атмосферообразующих засыпок с повышенным содержанием оксида свинца до 50 % Это сдвигает термодинамиче ское равновесие системы керамика – засыпка, и обеспечивает сохранность стехиометрического состава.

Изменение фазового состава керамики ЦТС при спекании изучали методом рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН – 3 с набором импульсов в каждой точке от 10 до 100 секунд. Расшифровку фазового состава и типа кристаллической решетки производили по наиболее характерным мульти плетным линиям [56], устанавливающих структурную модификацию твердого раствора. Снимали мультиплетныелинии от семейства плоскостей (2 0 0) и (2 2 2) Согласно работе [57], при тетрагональном искажении решетки типа пероксита от плоскостей (2 0 0) регистрируется дуплетная линия, а при отражении рентгеновских лучей от плоскости (2 2 2) – одиночный максимум. В случае ромбоэдрического искажения решетки – наоборот: при отражении от семейства плоскостей (2 0 0) наблюдается одиночный рефлекс, а от плоскостей (2 2 2) – дуплет. Величину параметров кристаллической решетки рассчитывали по углам отражения, соответствующим центрам тяжести дифракционных линий (0 0 2) (2 0 0). В случае взаимного наложения линий (0 0 2)и (2 0 0) определение их центров тяжести проводили по методике, предусматривающей гармонический анализ профиля линий с последующим нахождением центров тяжести компонент мультиплетной линии методом спуска по градиенту. Полученные данные сравнивали с соответствующими значениями, полученными на образцах статического прессования.

Рентгеноструктурными исследованиями установлено, что исходные по-

рошки представляют собой однофазный твердый раствор с тетрагональной искаженной решеткой типа перовскита. Мультиплетная линия (2 0 0) (0 0 2) чётко , как на рисунке 3.10а, а л ярко одиночный максимум, как на рисунке 3.10б, что иллюстрирует тетрагональность кристаллической решётки исходных порошков.



а) б)

Рисунок 3.10 – Распределение интенсивности рентгеновских дифракционных линий керамики ЦТС – 19 статического прессования: а) линии (0 0 2), (2 0 0); б) – линия (2 2 2)

После взрывного прессования со скоростями в интервале от 300 до 620 м/с дифрактограмма образцов пьезокерамики ЦТС – 19 не выявляет появления ромбоэдрической фазы в явном виде. Однако наблюдается слияние компонент тетрагонального дублета линий (0 0 2) и (2 0 0) в результате их размытия и взаимного смещения. О тетрагональности твёрдого раствора можно судить по менее крутому спуску профиля линии (2 0 0) со стороны малых углов. Компоненты тетрагонального дуплета могут сливаться по следующим причинам: измельчение ОКР, возникновение микронапряжений II рода, уменьшение междуплетного расстояния вследствие уменьшения степени тетрагональности кристаллической решетки.

Исследование влияния температуры нагрева образцов после взрывного прессования при спекании на фазовый состав керамики свидетельствует, что по-

вышение доли ромбоэдрической фазы в образцах, полученных на скоростях прессования свыше 540 м/с, в наибольшей степени проявляется при температурах свыше 1200 °С.

Таким образом, рентгеноструктурные исследования керамики состава ЦТС свидетельствуют, что в результате взрывного прессования и последующего спекания наряду с тетрагональной появляется ромбоэдрическая фаза. Соотношение данных фаз регулируется путем выбора соответствующих скоростей взрывного прессования и температуры спекания.

Выводы по третьей главе

Выявлен характер изменения состояния кристаллической структуры материала в зависимости от температуры и скорости нагрева. Показано, что нагрев со скоростью 150 град/час приводит к аннигиляции дефектов кристаллического строения, снижению их концентрации и уменьшению количестваактивно действующих источников и стоков вакансий при температурах свыше от 385 до 435 °С, а при скорости подъёма температуры 1000 град/час – при от 590 до 625 °С. Выявлено, что накопившаяся в материале при взрывном нагружении энергия создает возможность снижения пороговых значений температуры дислокационно – вязкого течения. Это обеспечивает более высокую активность процесса усадки материала при спекании. Развитие контакта между частицами при нагреве у компактированных взрывом образцов смещается в область температур на от 40 до 120 °С ниже, чем у образцов, полученных по технологии статического прессования. В результате этого происходит снижение оптимальной температуры спекания на от 40 до 50 °С в сравнении с образцами после статического прессования, а цикла термической обработки сокращается в 1,5 раза. Это приводит к активному массопереносу вещества и формированию высокопрочных связей между частицами до наступления стадии собирательной рекристаллизации, что позволяет получать высокоплотные за-

готовки плотностьюот 97 до 99 % с мелкозернистой структурой и улучшенным комплексом физико-механических свойств. Показано, что процессы массопереноса вещества при спекании заготовок определяются реологической наследственностью применяемых материалов. Установлено уменьшение температуры начала усадки ($t_{н.у.}$) для образцов после взрывного прессования (для керамики системы ЦТС $t_{н.у.}$ = 751 °С), и спекании (соответственно $t_{н.у.}$ = 849, 784 и 870 °С) по сравнению с образцами, полученными по технологии статического прессования ($t_{н.у.}$ = 936, 846 и 917 °С). По кинетическим константам исследуемого порошкового материала определено влияние активирующего действия на процесс спекания дефектов кристаллического строения, фрагментации и площади физического контакта порошковых частиц после взрывного прессования, спекания и статического прессования. Показано, что процесс спекания после взрывногопрессования и спекания по сравнению с образцами после статического прессования требует меньшей энергии активации процесса устранения несовершенств атомно-кристаллического строения и течения вещества, обусловленного наличием этих несовершенств, на 62 и 41 %, соответственно. Установлены зависимости между параметрами взрывного прессования, режимами спекания, структурой и свойствами порошковых заготовок. Выявлены особенности структурообразования СКМ, полученной по технологии ударно – волновой обработки. Показано, что взрывное прессование способствует увеличению прочности изделий от 1,2 до 1,4 раза в следствие меньшей величины пористости, создания в материале мелкозернистой структуры и с более прочной связью между частицами, отсутствием стеклофазы на межзёренных границах. Это подтверждается данными по изучению пористости, микроструктуры материала, результатами фрактографических исследований. Установлена возможность смещения границ морфотропной области и управления фазовым составом сегнетокерамических материалов состава цирконат – титанат свинца без изменения их стехиометрического состава параметрами взрывного прессования: скоростью прессования, соотношениями энергий в ударной и отраженной волнах при условии, что доля отраженной волны в процессе доуплотне-

ния порошковой заготовки не превышает 10 % и температуре спекания от 1200 до 1240 °С создаются условия для образования в структуре ромбоэдрической фазы до 15 %. Для порошковых заготовок, полученных по технологии взрывного прессования и спекания, предложен изотермический режим, обеспечивающий максимальное участие в процессе массопереноса несовершенств атомно-кристаллического строения. Это позволяет получать высокие физико-механические характеристики изделий за счет снижения пористости, уменьшения размеров зерен, улучшения связей между зернами.

Глава 4 Эксплуатационные характеристики керамики системы ЦТС после взрывного прессования и спекания

4.1 Исследование физико-механических свойств заготовок из керамики системы ЦТС после взрывного прессования и спекания

Изучению подвергались такие свойства как: поверхность излома, гранулометрический состав исходного порошка насыпная и пикнометрическая плотность, микротвердость, предел прочности на изгиб $\sigma_{изг}$, средний размер частиц $L_{ср}$. Из методов, позволяющих определить вышеупомянутые свойства, мы выбрали методы из работы [6, 10], в которых скорость взрывного прессования и пределы ее изменения в экспериментах изменялись в пределах от 140 до 800 м/с.

Величину плотности порошковой заготовки после взрывного прессования определяли на весах марки *BJIA* – 200; предел прочности из изгиб определяли на установке *«Bigefestig – Keitspiufet* – 401*»*. Фактографическое исследования выполнены на электронном микроскопе типа УЭМВ – 100 К.

Поверхность скола образцов предварительно протравливается реактивом состава 80 % HNO_3, 10 % HF, 10 % NH_4F. Скорость детонации ВВ, по некоторым данным, может быть в пределах от 2200 до 4100 м/с [6, 10].

На рисунке 4.1 представлена зависимость плотности порошковых заготовок после взрывного прессования, которая оказывает широкие возможности варьирования плотности заготовок от 6300 до 7500 кг/м^3.

Поскольку гранулометрический состав, насыпная плотность, микротвердость исходного порошка идентичны во всех образцах, то различия в скоростях детонации ВВ, предположительно, обеспечивает равную скорость взрывного прессования с расхождением значений плотности ρ_3 не превышает погрешности измерений.

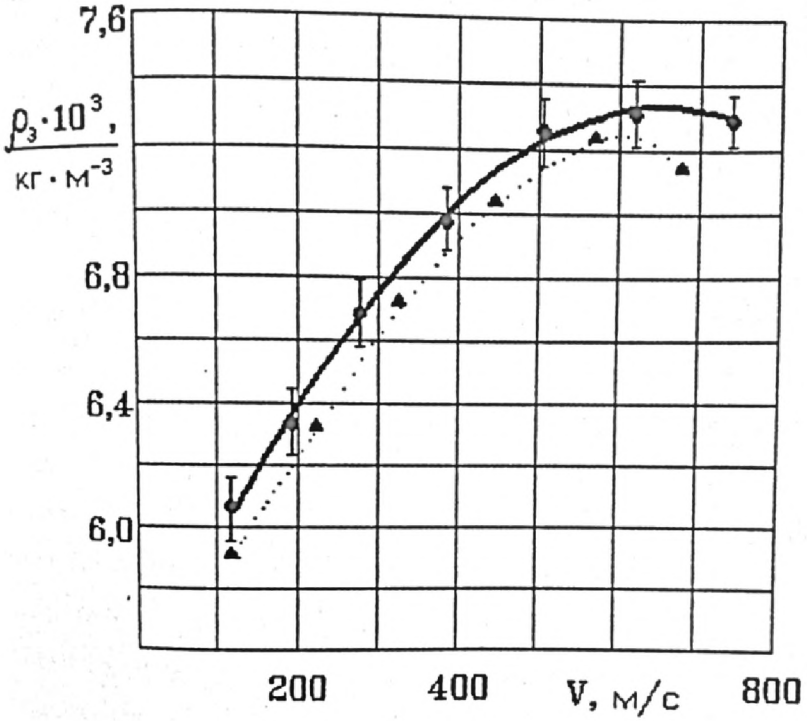


Рисунок 4.1 – Зависимость плотности порошковых заготовок от скорости взрывного прессования: 1 – экспериментальные данные; 2 – данные по работе [24]

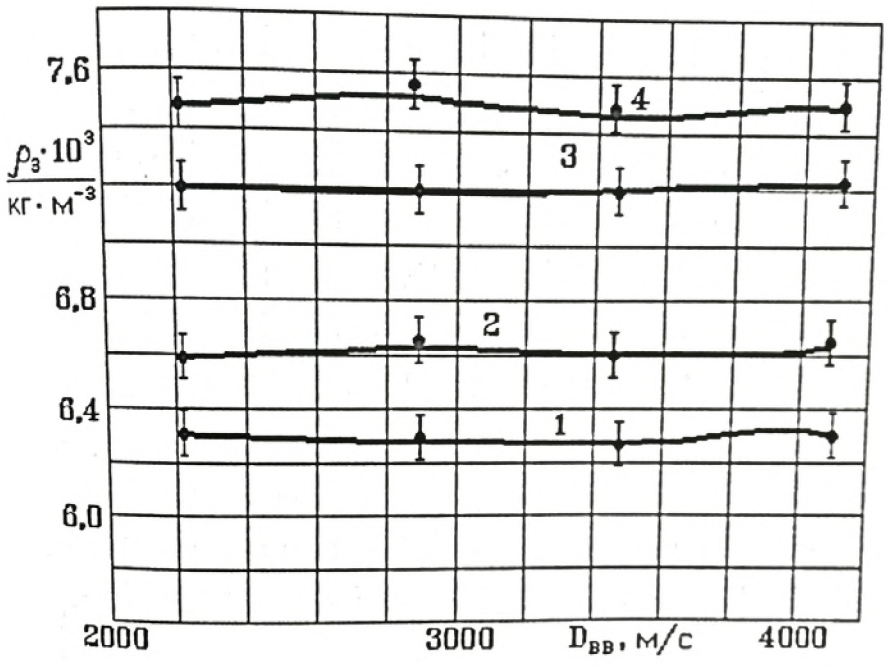


Рисунок 4.2 – Зависимость плотности порошковых заготовок от скорости детонации взрывчатого вещества: 1 – скорость прессования 140 м/с; 2 – 220 м/с; 3 – 380 м/с; 4 – 540 м/с

На рисунке 4.3 показана зависимость прочности порошковых материалов от ско-

рости взрывного прессования.

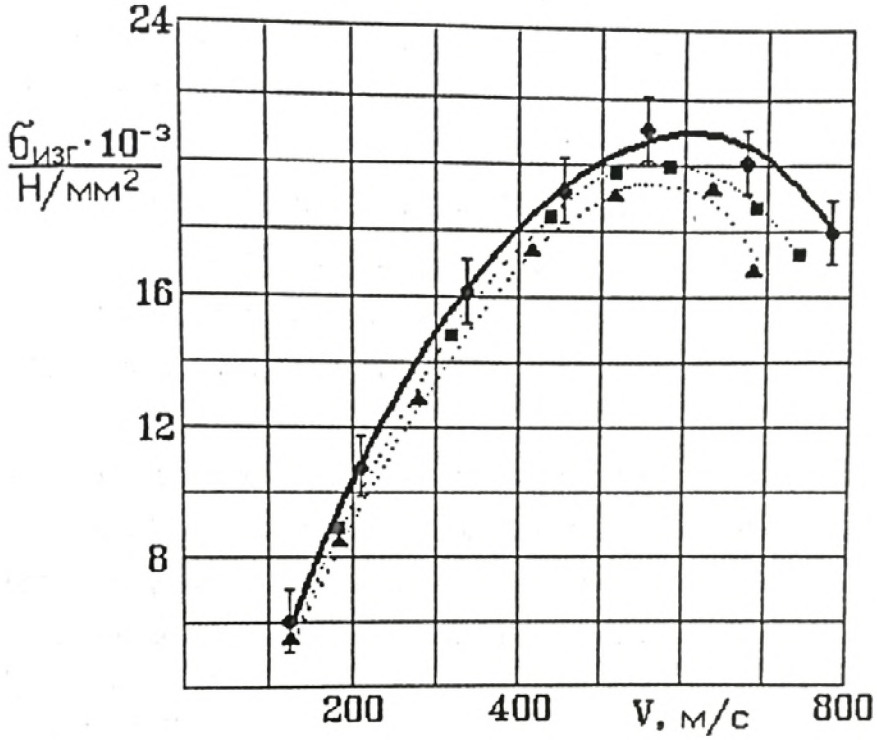


Рисунок 4.3 – Зависимость прочности порошковых заготовок от скорости взрывного прессования: ▲ – экспериментальные данные; ■ – данные по работе [7]; ♦ – данные по работе [8]

Из рисунка 4.3 видно, что прочность образцов повышается с увеличением скорости детонации, но в тоже время наблюдается тенденция к понижению максимальных ее значений. Сравнение значений плотности, как показано на рисунках 4.1 и 4.2 и прочности, показанной на рисунке 4.3 указывает на появление сетки трещин. Фактически можно утверждать, что эти значения снижения плотности при большей 620 м/с и прочности большей 600 м/с является верхним ограничением, после которого заготовка будет получаться не качественной, что в тоже время если проводить активированное прессование, то растрескивание формовки не является лимитирующим фактором.

Сравнивая полученные зависимости плотности и прочности от скоростных режимов взрывного прессования с ранее полученными результатами в работах [6, 58], на рисунках 4.1 и 4.3, можно сделать предположения, что причиной превышения абсолютных значений $\sigma_{изг}$ и ρ_3 со смещением их в область более высоких

скоростей прессования, являются условия создания равномерного распределения плотности по всему сечению прессовки.

Но, если нижняя часть прессовки будет подвергнута действию отраженных от основания волн и становится переуплотненной, то в материале заготовки будут возникать микро - и макротрещены.

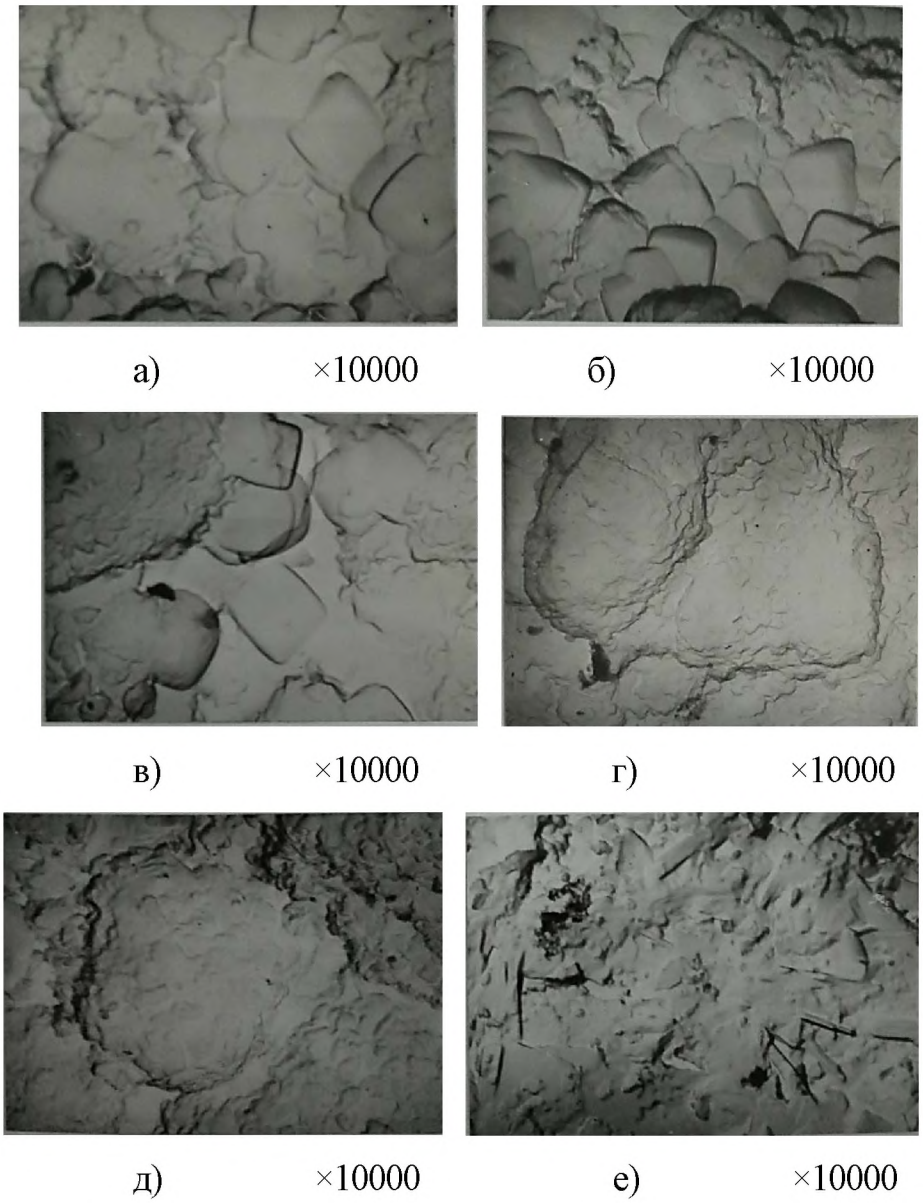
Поверхность излома образцов определяли по микрофактограммам, характеризующим неоднородность строения испытуемого образца. На рисунке 4.4 представлены микрофрактограммы, полученные при изучении фасеток излома в диапазоне скоростей от 140 до 400 м/с.

Фасетки излома представляют собой форму многогранников. Поверхность разрушения плоских участков с гребнями отрыва образуются очаги, называемые в теории и практике взрывного прессования «квазисколами».

С повышением скорости взрывного прессования происходит общее измельчение средних размеров зерен с 8 до 2 мкм, как изображено на рисунке 4.5.

При скорости прессования более 500 м/с переходит в процесс глобуляризации с образованием очагов транскристаллитного излома, на рисунке 4.4 д, е [6].

В заключении раздела следует констатировать, что повышение скорости прессования порошковых заготовок приводит к расширению и увеличению областей числа. Подобное явление следует считать благоприятным фактором для увеличения связей между частицами.



а) ×10000 б) ×10000

в) ×10000 г) ×10000

д) ×10000 е) ×10000

Рисунок 4.4 – Микрофрактограммы поверхности излома керамики при различных скоростях взрывного прессования: а) V = 220 м/с; б) V = 300 м/с; в) V = 380 м/с; г) V = 460 м/с; д) V = 540 м/с; е) V = 620 м/с

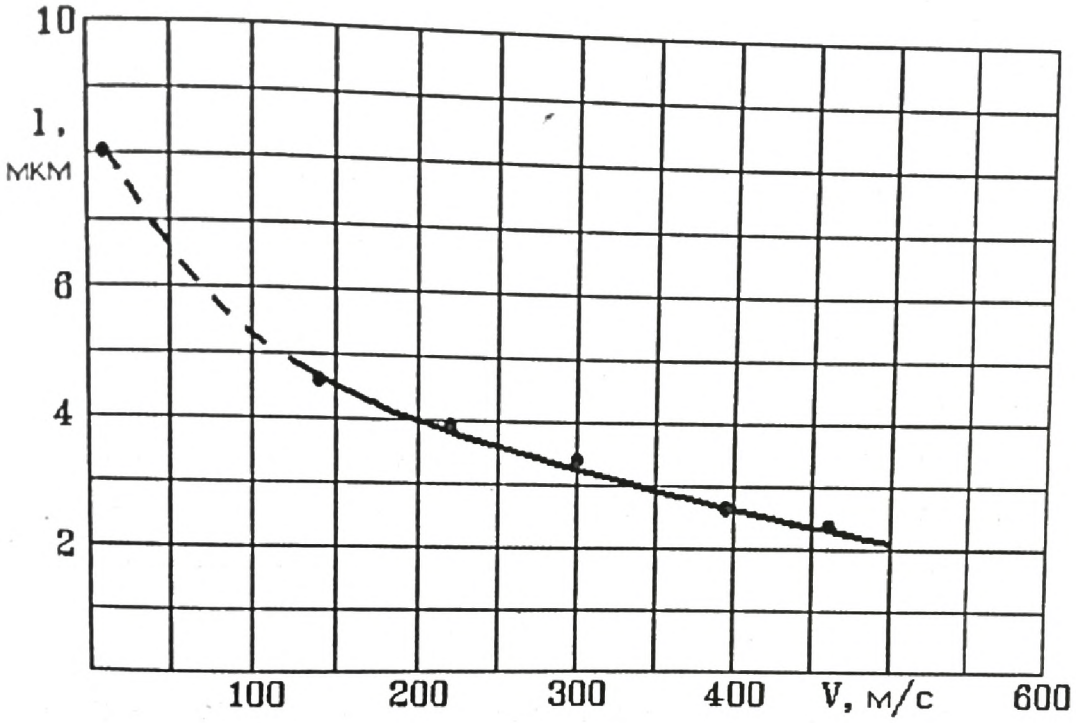


Рисунок 4.5 – Зависимость среднего размера частиц керамики в зависимости от скорости прессования

4.2 Практическое применение пьезокерамических элементов системы ЦТС, изготовленных взрывным прессованием

Устройства и системы, созданные на базе пьезокерамических элементов, функционируют на основе комплексного использования явлений и эффектов, свойственных сегнетоэлектрикам, что предъявляет высокие требования к эксплуатационным характеристикам [59]. Так как в большинстве случаев узлы, содержащие пьезокерамические преобразователи, выполняют в виде неразборных устройств [60 – 63] (цельнометаллические, сварные, залитые компаундом и др. конструкции), важным является обеспечение их высокой надёжности, которая подразделяется на метрологическую и механическую. Под метрологической надежностью понимают вероятность не превышения реальных погрешностей нормированных значений за время хранения и эксплуатации [64], под механической надежностью – вероятность сохранения целостности элемента [65]. Эти характе-

ристики в свою очередь также зависят от эксплуатационных свойств пьезокерамических преобразователей.

Практическое применение СКМ базируется чаще всего на интеграции Функций пьезосреды, что схематически эквивалентно множеству взаимосвязанных между собой элементных компонентов [66]. Число параметров, регламентирующих работу системы, определяется функциональным назначением изделия и может составлять от 4 (для преобразователей энергии ударных волн) до 9 единиц (для пьезокерамических трансформаторов и параметрических генераторов), как показано в таблице 4.1.

Широкий диапазон применения пьезокерамики системы ЦТС объясняется оптимальным сочетанием её электрических и механических характеристик.

Таблица 4.1 – Критерии оценки свойств пьезоэлементов в зависимости от функционального назначения

Функциональное назначение	Критерии оценки								
	$E_{пр}$	$\sigma_{сж}$	$tg\alpha$	$d_{ээ}$	$\varepsilon/\varepsilon_0$	$К_р$	$Q_м$	S	S_p
Ультразвуковые приемники	–	–	+	+	+	–	–	–	+
Ультразвуковые излучатели	+	+	+	+	–	+	+	+	–
Акселерометры	–	+	+	+	-	+	+	+	+
Пьезотрансформаторы	+	+	+	+	+	+	+		+
Пьезоэлектрические фильтры	–	–	+	+	+	–	+	+	–
Датчики статических нагрузок	-	+	–	+	–	+	+	+	+
Параметрический генератор	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Преобразователи энергии ударных волн	+	+	–	+	–	–	–	–	+

При применении пьезоэлемента в качестве излучателя или приёмника ультразвуковых волн, работающего в условиях слабых электрических полей и механических нагрузок основными критериями оценки являются максимальное значение пьезоэлектрического модуля d_{33} и пьезоэлектрической чувствительность g_{33}, минимальное значение тангенсадиэлектрических потерь tgα и коэффициент электромеханической связи K_{ij}.

Применение данных изделий, полученных по технологии взрывного прессования [67, 68], позволило повысить стабильность пьезоэлектрического модуля в течение срока эксплуатации в 2,1 раза, стабильность относительной диэлектрической проницаемости в эксплуатационных условиях на 46 %, увеличить среднюю наработку на отказ в 1,2 раза, указанно в таблице 4.2.

Таблица 4.2 – Основные эксплуатационные показатели приемника виброколебаний из пьезокерамики ЦТС – 19

№ п/п	Показатели	Варианты	
		Базовый	Новый
1	Стабильность пьезоэлектрического модуля в течение срока эксплуатации, %	7,2	3,4
2	Стабильность относительной диэлектрической проницаемости в эксплуатаци онных условиях, %	5,0	2,7
3	Средняя наработка на отказ, час	50000	61000

Высокая плотность керамики позволила отказаться от процесса металлизацииповерхности. Токоподвод осуществляли за счёт механического поджатая никелевых пластин – электродов в составе датчика. На пьезоэлементах, получаемыхпо традиционной технологии, обеспечить хороший физический контакт подобного электрода с поверхностью не представляется возможным ввиду естественной шероховатости поверхности, вызванной пористость керамики, что делает невозможным применение контактных пластин – электродов для снятия электрического сигнала [69].

Отказ от металлизации поверхности не только снизил себестоимость элементов, полученных по технологии взрывного прессования, ввиду отказа от покрытия из серебра, но и обеспечил получение высокоточных пьезоэлементов (неплоскостность поверхностей не превышала 0,5 мкм на 20 мм длины). Это, в свою очередь, повысило метрологическую точность системы, что особенно важно для образцовых средств измерений.

Наиболее полно эффект улучшения основных эксплуатационных характе ристик за счет применения оригинальной технологии взрывного прессования проявился при разработке и создании пьезоэлектрического трансформатора [69, 70]. В связи с тем, что его работа основ ана одновременно на прямом и обратном пьезоэффектах , число необходимых технологических параметров составляет 9 единиц, как указано в таблице 4.3.

Таблица 4.3 – Основные эксплуатационные показатели пьезотрансформаторов, полученных по технологии взрывного и статического прессования

№ п/п	Показатели	Варианты	
		Базовый	Новый
1	Предельно допустимое рабочее напряжение , кВ	4,0	8,5
2	Электрическая долговечность, лет	10	15
3	Габаритные размеры узла преобразователей, Ш×Д×В, мм	40,0×20,0×120,0	30,0×30,0×70,0
4	Масса узла преобразователей, г	275,0	165,0

Как свидетельствуют результаты испытаний в таблице 4.3, внедрение пьезотрансформаторов, полученных по технологии взрывного прессования, позво лило повысить более чем вдвое величину предельного допустимого напряжения, Увеличить в 1,5 раза ресурс работы при условии существенного снижения массо – габаритных показателей системы.

Эффективным также является применение пьезокерамических элементов с

стенными значениями эксплуатационных характеристик в качестве ультралевых излучателей и приёмников. Основные эксплуатационные характеристики в этом случае, как указано в таблице 4.3, как и в выше приведенном примере, являются чувствительными.

Были получены пьезокерамические элементы ультразвукового преобразователя имерсионного типа, функционирующе го в режиме ультразвуковых колебаний в жидкую среду и приема созданных сигналов из данной среды. Средами являлись вода, нефть и нефтепродукты. Пьезоэлемент использовали в составе датчика расхода ультразвуковых счётчиков различных конструкций.

Как свидетельствуют результаты проведенных испытаний, данные элементы обладали улучшенными значениями удельной мощности, повышенной величиной метрологической и механической надёжности, значения приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4 – Основные эксплуатационные характеристики пьезоэлементов – преобразователей имерсионного типа

Показатели	Варианты		
	Базовый	Новый (ВП)	Новый (УВА)
Электрическая долговечность, лет	10	15	15
Динамическая прочность (трещиностойкость), МПа· $м^{1/2}$	0,67	1,40	1,08
Удельная мощность излучателя, Вт/$см^2$	0,12	0,17	0,14

Выводы по четвертой главе

Проведены исследование физико-механических свойств заготовок из керамики системы ЦТС после взрывного прессования и спекания и выявили,

что прочность образцов повышается с увеличением скорости детонации, но в тоже время наблюдается тенденция к понижению максимальных ее значений. Фактически можно утверждать, что эти значения снижения плотности при больших

620 м/с и прочности больших 600 м/с является верхним ограничением, после которого заготовка будет получаться не качественной, что в тоже время если проводить активированное прессования, то растрескивание формовки не является лимитирующим фактором. Сравнивая полученные зависимости плотности и прочности от скоростных режимов взрывного прессования с ранее полученными результатами в работах, сделаны предположения, что причиной превышения абсолютных значений $\sigma_{изг}$ и $\rho_З$ со смещением их в область более высоких скоростей прессования, являются условия создания равномерного распределения плотности по всему сечению прессовки. С повышением скорости взрывного прессования происходит общее измельчение средних размеров зерен с 8 до 2 мкм при скоростях прессования более 500 м/с переходит в процесс глобуляризации с образованием очагов транскристаллитного излома. Изучены по литературным источникам практическое применение пьезокерамических элементов системы ЦТС, изготовленных взрывным прессованием и выяснили, что практическое применение СКМ базируется чаще всего на интеграции функций пьезосреды, что схематически эквивалентно множеству взаимосвязанных между собой элементных компонентов

Заключение

Определены основные задачи исследования и выявили, что, применение технологии взрывного прессования и спекания накладывает ряд существенных отпечатков на процесс получения изделий из порошковых материалов.

Выявили, что плотность компактируемого материала зависит не только от скорости взрывного прессования, но и от способа уплотнения, определяемого наличием энергии подпрессовки в отраженной волне и величиной этой энергии.

Для изучения структуры и свойств высокотемпературной пьезокерамики состава ЦТС – 19 в зависимости от способа уплотнения и величины плотности после прессования, были проведены исследования образцов, полученных на различных режимах по плоской и ампульной схемам прессования.

Изучены по литературным источникам понятие о керамических пьезочувствительных материалах и выяснили, что к числу наиболее перспективных СЭМ относятся керамические пьезоматериалы на основе фаз системы ЦТС. Они представляют собой твёрдые растворы системы цирконат – титаната свинца ($PbTiO_3$–$PbZrO_3$) и являютсяосновой значительной части современных пьезоэлектрических материалов сразличным сочетанием ЭФП.

Изучены параметры взрывного прессования и способов уплотнения при ударно – волновой обработки порошковых заготовок на их структуру и физико-механические свойства. Установлено, что взрывное прессование способствует получению заготовок с высокой плотностью до 98 % и прочностью, дефектностью атомно – кристаллического строении при уменьшении размеров порошковых частиц. Показано, что технологичным и эффективным способом управления структурой и физико-механическими свойствами пьезокерамичееких заготовок при взрывном прессовании и спекании является регулирование величиной относительной плотности после прессования и энергией подпрессовки в отраженной волне.

Определены критерии оптимизации процессов взрывного прессования и спекания порошков. Для взрывного прессования в качестве основных критериев выступают плотность и прочность прессуемых заготовок, повышенная дефектность тонкой структуры материала, малый размер порошковых частиц, образование областей схватывания между частицами. В случае спекания критериями оптимизации являются высокая дефектность атомно – кристаллического строения и минимальный размер частиц.

Показано, что предпочтительным способом взрывного прессования по плоской и ампульной схемам прессования является уплотнение материала под действием ударной и отраженной волн (доля энергии подпрессовки в отраженной волне составляет от 15 до 20 %), а наиболее эффективным способом спекания – прессование материала только в условиях плоской схемы энергией ударной волны (доля энергии подпрессовки в отраженной волне не должна превышать 5 %).

Выявлен характер изменения состояния кристаллической структуры материала в зависимости от температуры и скорости нагрева. Показано, что нагрев со скоростью 150 град/час приводит к аннигиляции дефектов кристаллического строения, снижению их концентрации и уменьшению количества активно действующих источников и стоков вакансий при температурах свыше от 385 до 435 °С, а при скорости подъёма температуры 1000 град/час – от 590 до 625 °С.

Показано, что процессы массопереноса вещества при спекании заготовок определяются реологической наследственностью применяемых материалов. Установлено уменьшение температуры начала усадки ($t_{н.у.}$) для образцов после взрывного прессования (для керамики системы ЦТС $t_{н.у.}$ = 751 °С), и спекание (соответственно $t_{н.у.}$ = 849, 784 и 870 °С) по сравнению с образцами, Полученными по технологии статического прессования ($t_{н.у.}$ = 936, 846 и 917 °С). По кинетическим константам исследуемого порошкового материала определено влияние активирующего действия на процесс спекания дефектов кристаллического строения, фрагментации и площади физического контак-

та порошковых частиц после взрывного прессования, спекании и статического прессования. Показано, что процесс спекания после взрывного прессования и спекания по сравнению с образцами после статического прессования требует меньшей энергии активации процесса устранения несовершенств атомно-кристаллического строения и течения вещества, обусловленного наличием этих несовершенств, на 62 и 41 %, соответственно.

Установлены зависимости между параметрами взрывного прессования, режимами спекания, структурой и свойствами порошковых заготовок. Выявлены особенности структурообразования СКМ, полученной по технологии ударно – волновой обработки. Показано, что взрывное прессование способствует увеличению прочности изделий в от 1,2 до 1,4 раза в следствии меньшей величины пористости, создания в материале мелкозернистой структуры и с более прочной связью между частицами, отсутствием стеклофазы на межзёренных границах.

Установлена возможность смещения границ морфотропной области и управления фазовым составом сегнетокерамических материалов состава цирконат– титанат свинца без изменения их стехиометрического состава параметрами взрывного прессования: скоростью прессования, соотношениями энергий в ударной и отраженной волнах при условии, что доля отраженной волны в процессе доуплотнения порошковой заготовки не превышает 10 % и температуре спекания от 1200 до 1240 °С создаются условия для образования в структуре ромбоэдрической фазы (до 15 %).

Провели исследование физико-механических свойств заготовок из керамики системы ЦТС после взрывного прессования и спекания и выявили, что прочность образцов повышается с увеличением скорости детонации, но в тоже время наблюдается тенденция к понижению максимальных ее значений. Фактически можно утверждать, что эти значения снижения плотности при больше 620 м/с и прочности больше 600 м/с является верхним ограничением, после которого заготовка будет получаться не качественной, что в тоже время если проводить акти-

вированное прессование, то растрескивание формовки не является лимитирующим фактором.

Сравнивая полученные зависимости плотности и прочности от скоростных режимов взрывного прессования с ранее полученными результатами в работах, можно сделать предположения, что причиной превышения абсолютных значений $\sigma_{изг}$ и $\rho_З$ со смещением их в область более высоких скоростей прессования, являются условия создания равномерного распределения плотности по всему сечению прессовки.

С повышением скорости взрывного прессования происходит общее измельчение средних размеров зерен с 8 до 2 мкм. При скоростях прессования более 500 м/с переходит в процесс глобуляризации с образованием очагов транскристаллитного излома.

Изучены практическое применение пьезокерамических элементов системы ЦТС, изготовленных взрывным прессованием и выяснили, что практическое применение СКМ базируется чаще всего на интеграции функций пьезосреды, что схематически эквивалентно множеству взаимосвязанных между собой элементных компонентов.

Библиографический список

1. **Розен, Л.Г. Разработка технологии взрывного прессования сегнетокерамических материалов с размытым фазовым переходом** [Текст]: дис. … канд. техн. наук: 05.02.01: защищена 22.01.97: утв. 15.07.97 / Розен Лариса Геннадьевна. – М.,1997. – 176 с.

2. **Смоленский, Г.А. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики** [Текст]: учеб. – метод, пособие / Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, М.С. Шур // Л.: Наука, Ленингр. отд. 1971. - 476 с.

3. **Смоленский, Г.А. Физика сегнетоэлектрических явлений** [Текст]: учеб. – метод, пособие / Г.А. Смоленский, В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, А.И. Соколов, Н.К. Юшин // Л.: Наука.1985. - 396с.

4. **Фесенко, Е.Г. Новые пьезокерамические материалы.** [Текст]: учеб. – метод, пособие / Е.Г. Фесенко, А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская // Р.: Издательство Ростовского университета, 1983. – 160 с.

5. **Прилипко, Ю.С. Функциональная керамика. Оптимизация технологии** [Текст]: учеб. для вузов / Ю.С. Прилипко // Донецк: Норд-Пресс, 2007.- 492 с.

6. **Прыщак, А.В. Технология взрывного прессования пьезокерамических материалов ля получения изделий с повышенными эксплуатационными характеристиками** [Текст]: дис…. канд.техн.наук: 05.02.01: защищена 22.01.97: утв. 15.07.97 / Прыщак Алексей Валерьевич. – М. 1997. – 197 с.

7. **Голованова, Н.В. Разработка технологии взрывного прессования и активации пьезокерамических материалов и ферритов** [Текст]:

дис….канд.техн.наук: 05.02.01: защищена 01.03.92: утв. 13.07.92 / Голованова Нина Васильевна. – М. 1992 – 148 с.

8. **Логинов, О.Н. Получение керамических и полимерно – керамических материалов на основе цирконата – титаната свинца взрывным нагружением** [Текст]: автореф. дис. кандидата техн. наук: 05.02.01: защищена 06.04.03 утв. 15.07.03 / О.Н. Логинов – Пенза, ПГУ, 2003 – 26 с.

9. ***Samara, G.A. The relaxational properties of compositionally disordered*** **ABO_3** ***perovskites*** [Текст] / *G.A. Samara //J. Phys.: Condens. Matter.* 2003. *V.*15. *P.* 367–411. 163

10. **Розен, А.Е. Разработка научных основ технологических процессов взрывного прессования, формирование структуры и свойств сегнетокерамических материалов**. [Текст]: дис….канд.техн.наук:.05.02.01: защищена 22.12.99: утв. 11.05.99 / Розен Андрей Евгеньевич. М. 1999 - 346 с.

11. **Фесенко, Е.Г. Новые пьезокерамические материалы** [Текст]: учеб. пособие для вузов / Е.Г. Фесенко, А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская. - М.: Издательство Ростовского университета, 1983.– 160 с.

12. ***Burns, G. Glassy polarization behavior in ferroelectric compounds*** **$Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$** ***and*** **$Pb(Zn_{1/3}Nb_{2/3})O_3$** [Текст] / *G. Burns, F.H. Dacol //Solid State Commun.* 1983 *V.*48. №10. *P.* 853-856.

13. **Р. Прюммер, Обработка порошкообразных материалов взрывом** [Текст] / : Пер. с нем. - М. : Мир, 1990.- 120 с.

14. ***Colla, E.V. Dielectric properties of*** **$(PMN)(1-x)$-$(PT)x$** ***single crystals for various electrical and thermal histories*** [Текст] / *Eugene V. Colla, Nikolai K. Yushin and Dwight Viehland // J. Appl. Phys.* 83, 3298 (1998)

15. **Адаменко, Н.А. Взрывная обработка металлополимерных композиций** [Текст]: учеб. пособие для вузов / Н. А. Адаменко, А. В. Фетиссов, А. В. Катуров // ВолгГТУ, - Волгоград, 2007. - 240 с.

16. **Розен, А.Е. Разработка научных основ технологических процессов взрывного прессования, формирование структуры и свойств сегнетокерами-**

ческих материалов [Текст]: дис.… доктора техн. наук: 05.02.01: защищена 22.01.998: утв. 15.07.99 / Розен Андрей Евгеньевич. - М. 1999 г. – 270 с.

17. **Научные школы Волгоградского государственного технического университета: История столкновения и развития (под ред. И. А. Новакова, В. И. Лысака** [Текст] / - Волгоградского государственного учреждения «Издатель», 2000. - 296 с.

18. **70 лет Волгоградскому государственном техническому университету. 1930 - 2000 г. г. (Исторический очерк)** [Текст] / Коллектив авторов, науч. ред. И. А.,Новаков / ВолгГТУ, Волгоград, 2000 - 240 с.

19. ***Park, S-E. Ultrahigh strain and piezoelectric behavior in relaxor based ferroelectric single crystals*** [Текст] / *Seung-Eek Park and Thomas R. Shrout // J. Appl. Phys.* 82, 1804 (1997)

20. **Смоленский, Г.А. Физика сегнетоэлектрических явлений** [Текст]: учеб. пособие для вузов / Г.А. Смоленский,В.А. Боков, В.А. Исупов, Н.Н. Крайник, Р.Е. Пасынков, А.И. Соколов, Н.К. Юшин // Л.: Наука.1985. - 396с.

21. ***Fujishiro, K. Optical and Structural Studies of Long-Range Order Development in Relaxor Ferroelectrics*** [Текст] / *Kouji Fujishiro, Takeshi Iwase, Yoshiaki Uesu, Yasusada Yamada, Brahim Dkhil, Jean-Michel Kiat, Shigeo Mori, Naoki Yamamoto // Journal of the Physical Society of Japan, July* 15, 2000, *Vol.* 69, *No.* 7 *: pp.* 2331-2338

22. **Сонин, А.С. Введение в сегнетоэлектричество** [Текст]: учеб.пособие для вузов / А.С.Сонин. – М.: Высшая школа, 1970.–271 с.

23. **Прилипко, Ю.С. Функциональная керамика. Оптимизация технологии** [Текст]: учеб.пособие для вузов / Ю.С. Прилипко // Донецк: Норд-Пресс, 2007.-492 с.

24. ***Muller, O. The maior ternary structural families*** [Текст] / *O. Muller, R. Roy // Berlin, Springer –Verlag.* 1974. 487 *p.*

25. **Верещагин, В.И. Функциональная керамика** [Текст] : учеб.пособие для вузов / Под ред.проф. Верещагина В.И. Новосибирск. ИНХ СО РАН, 2004. – 350 с.

26. **Данцигер, А.Я. Высокоэффективные пьезокерамические материалы. Оптимизация поиска** [Текст] : учеб.пособие для вузов / А.Я. Данцигер, О.Н. Разумовская и др. Ростов – на – Дону. Изд - во Пайк, 1995. – 96 с.

27. **Атрощенко, Э.С., Небольсин А.И., Розен А.Е., Ривкин В.И. Особенности получения пьезокерамических элементов с применением энергии взрыва** [Текст] / тез. докл. всесоюз. сем. керамические, конденсаторные сегнето- и пьезоэлектрические материалы, 15 апр. 1986 г. - Рига, 1986. - С. 4. ДСП.

28. **Атрощенко, Э.С., Небольсин А.И., Розен А.Е., Логинова З.С., Чуйкин ЮЛ. Получение высокотемпературных преобразователей методом взрывного прессования** [Текст] / Тез. докл. Всесоюз совещ. Применение высоких давлений для получения новых материалов и создания интенсивных химических технологий, 25 июня 1986 г. - М., 1986. - С. 5

29. ***Chu, F. Investigation of relaxors that transform spontaneously into ferroelectrics*** [Текст] / *F. Chu, I. M. Reaney, N. Setter // Ferroelectrics , vol.* 151, *no.* 1, *pp.* 343-348, 1994, *p.* 164

30. ***Noheda, B. Stability of the monoclinic phase in the ferroelectric perovskite*** **PbZr1- *x*TixO3** [Текст] */ B. Noheda, D. E. Cox, G. Shirane, R. Guo, B. Jones, L. E. Cross // Physical Review B - PHYS REV B.*, 2001, *p.* 63

31. ***Leite, E.R. Mechanism of Phase Formation if Pb(ZrxTi1-x)O3 Synthesized by a Partial Oxalate Method*** [Текст] / *E.R. Leite , M. Cerqueira, L.A Perazoli, R.S. Nasar, E. Longo, J. Varela // J. Am. Ceram. Soc.* 1996. *V.* 79 (6). *P.*1563.

32. ***Blake, A. PracticalFracture Mechanics in Design*** [Текст] */ A. Blake / Marcel Dekker, Inc* - 1996.

33. **Фесенко, Е.Г. Выращивание кристаллов и исследование x, T - диаграмм $PbZr_1$–TiO_3** [Текст]: учеб. пособие для вузов / Е.Г. Фесенко, В.В. Еремкин, В.Г. Смотраков, С.Г. Шмалько, А.Т. Козаков. Москва. 1993. – 241 с.

34. **Гегузин, Я.Е. Физика спекания** [Текст]]: учеб. пособие для вузов / 2 – е изд., перераб. и доп. – М.: Наука. Гл. редакция физико – математической литературы. 1984 – 312 с.

35. **Нагаенко, А.В. Изучение способов повышения электрофизических параметров пьезокерамики за счёт создания многокомпонентных керамических материалов** [Текст] / А.В. Нагаенко, А.А. Нестеров, А.Е. Панич // Сборник трудов II Международной молодёжной научной конференции «Актуальные проблемы пьезоэлектрического приборостроения» – Ростов-на-Дону 2015.

36. **Либенсон, Г.А. Процессы порошковой металлургии** [Текст]: учеб. пособие для вузов / Г.А. Либенсон, В.Ю. Лопатин, Г.В. Комарницкий // Формирование и спекание. МИСИС. Москва., 2002. – 320 с

37. **Осокин, Е.Н. Процессы порошковой металлургии** [Текст]: учеб. пособие для вузов / Е.Н. Осокин, П.А. Артемьева // Версия 1.0 [электронный ресурс]. – Красноярск: ИПК СФУ, 2008.

38. **Хремель, В. Процессы массопереноса при спекании** [Текст]: учеб. пособие для вузов / Хермель В., Кийбак Б. Шатт В. И др.; под.ред. Скорохода В.В. – Киев: Наук. Думка, 1987. – 152 с.

39. **Ивенсен, В.А. Кинетика уплотнения металлических порошков при спекании** [Текст]: учеб. пособие для вузов / В.А. Ивенсен. – М.: Металлургия, 1971. – 272 с.

40. **Ивенсен, В.А. Феноменология спекания и некоторые вопросы теории** [Текст]: учеб. пособие для вузов / В.А. Ивенсен. – М.: Металлургия, 1985. – 247 с.

41. **Данцигер, А.Я. Высокоэффективные пьезокерамические материалы** [Текст]: учеб. пособие для вузов / А.Я. Данцигер.- М: Ростов – на – Дону. 1994. – 14 с.

42. ***Ishikawa, K. Size Effect on the Phase Transition in PbTiO3 Fine Particles*** [Текст] */ K. Ishikawa, T. Nomura, N. Okada, K. Takada // Jpn. J. Appl. Phys.* 1996. *V.*35.*P.* 5196.

43. **Смоленский, Г.А. Сегнетоэлектрические свойства некоторых титанатов и цирконата двухвалентных металлов, имеющих структуру типа перовскита** [Текст]: учеб. пособие для вузов / Журнал технической физики. 1950. Т.20, №2 – С.137 – 148

44. **Розен, А.Е. Проявление реологической наследственности сегнетокерамических материалов при спекании** [Текст] / А.Е. Розен, С.Г. Усатый, А.В. Прыщак, И.Б. Мурадов, Н.А. Любомирова, Д.В. Каракозов // Известия вузов, Поволжский регион. Технические науки. Машиностроение . № 2, 2008. – с. 143 – 152 с.

45. **Беляев, И.Н. Исследование гидроокисей титана, циркония и совместно осажденных гидроокисей титана и свинца, циркония и свинца** [Текст] / И.Н. Беляев, С.М. Артамонова // Журн. неорган. химии. 1966. 11. №3. С. 464 - 467

46. **Веневцев, Ю.Н. Сегнето- и антисегнетоэлектрики семейства титаната бария** [Текст]: учеб. пособие для вузов / Ю.Н. Веневцев, Е.Д. Политов, С.А. Иванов// М.: Химия. 1985.- 255 с.

47. ***Burukhin, A.A. Characterization of ultrafine zirconia and iron oxide powders prepared under hydrothermal conditions*** [Текст] */ A.A. Burukhin, B.R. Churagulov, N.N. Oleynikov // High Pressure Research.* 2001. 20. № 1-6. *P.* 255-264.

48. ***Burukhin, A.A. Characterization of ultrafine zirconia and iron oxide powders prepared under hydrothermal conditions*** [Текст] / *A.A. Burukhin, B.R. Churagulov, N.N. Oleynikov // High Pressure Research.* 2001. 20. № 1-6. *P.* 255-264.

49. ***Lepatey, M. Etude des proprietes physicochimigues de composes hydroxyles de l'etain (IV): les acides stannigues*** [Текст] */ M. Lepatey, J. Sautereau, J.-M. Bloch // C. R. Acad. Sci. Paris.* 1971. *C* 273. № 13. *P.* 755-758

50. **Вест, А. Химия твердого тела. Теория и приложения** [Текст]: учеб. пособие для вузов / Перевод с англ.–М.: Мир, 1988.- 311 с.

51. **Машковский, Е.И., Лященко А.Б. Тонкое диспергирование абразивных материалов** [Текст]: учеб. пособие для вузов / Машковский, Е.И., Лященко А.Б. // Свойства и применение дисперсных порошков. Киев. «Наукова думка». 1986. -336 с.

52. **Фесенко, Е.Г. Семейство перовскита и сегнетоэлектричество** [Текст]: учеб. пособие для вузов / Е.Г.Фесенко. – М.: Атомиздат, 1972. – 248 с.

53. **Еремкин, В.В. Фазовые переходы в системе твердых растворов цирконата – титаната свинца.** [Текст]: учеб. пособие для вузов / В.В. Еремкин, В.Г. Смотраков, Е.Г. Фесенко//ФТТ. 1989. Т. 31.№6. С.156-161. Кристаллография. 1987. Т.32. №4 С.1049-1054.

54. **Усатый, С.Г. Разработка технологии ударно – волнового нагружения пьезокерамики системы титанат висмута на основе оптимизации ее структуры и свойств.** [Текст]: дис….канд.техн.наук: 05.02.01: защищена 22.01.99: утв. 15.07.99 / Усатый Сергей Геннадьевич.- М. 1999г. – 223 с.

55. **Зверев, Г.А. Материалы на основе политетрафторэтилена, полученные методами взрывного прессования и деструкции в плазме высоковольтного импульсного заряда**. [Текст]: автореф. дис. канд. хим. наук: / Г.А. Зверев. - Владивосток, 2016 г. – 25 с.

56. **Болдырев, В.В. Механическая активация при реакциях твердых тел. Свойства и применение дисперсных порошков**. [Текст]: учеб. пособие для вузов / Киев. «Наукова думка». 1986. - 254 с.

57. ***Sairahe, G., Suzukik K. Cristal structure of Pb(Zr.Ti)*** O_3 [Текст] // *I.Phys.soc.Iapan* 1952. *Vol.*7.№3,P.333

58. **Атрощенко, Э.С. Технолгия изготовления пьезоэлементов взрывным прессованием** [Текст]: учеб. пособие для вузов / Э.С.Атрощенко, А.И. Небольсин, А.Е. Розен, З.С. Логинова, А.Н. Рассказов // Технический прогресс в отраслевой промышленности: Сб. науч. тр. - Пенза, 1988. -Вып. 12 (203) - С. 19 - 21. ДСП.

59. **Атрощенко, Э.С. Компактирование взрывом сегнетоэлектриков с размытым фазовым переходом** [Текст] / Э.С. Атрощенко, Л.Е. Розен, Р.Х. Хафизов // Тез. докл. научн.- техн. семинара: Порошковая металлургия и области её применения. - Пенза, 1990. - С. 59-60.

60. **Атрощенко, Э.С. Действие взрыва на состояние тонкой структуры, кинетику спекания и свойства неорганических соединений** [Текст] / Э.С. Атрощенко, А.Е. Розен, А.И. Небольсин, В.А. Дурнев // Тез. докл. 111 Всесоюз. совещ.: Химия высоких давлений. -М.: Изд-во МГУ, 1990. - 107-109.

61. **Атрощенко, Э.С. Технология получения пьезоэлементов, изготовлен-**

ных пьезокерамики марок ТВ-3 и ЦТС-19 [Текст] / А.Е. Розен, В.А. Гаврилин, А.И. Небольсин // Сб.: Технический прогресс в атомной промышленности. Сер.: Организация производства и прогрессивная технология в приборостроении. - Вып.7 (234), М.: 1990. - С. 5-6.

62. **Атрощенко, Э.С. Сегнетокерамические материалы с размытым фазовым переходом** [Текст] / Э.С. Атрощенко, А.Е. Розен // Тез. докл. научи.- техн. семинара: Порошковые магнитные материалы. - Пенза, 1991. - С. 15-17

63. **Атрощенко, Э.С. Технология получения высокоточных керамических приводов II Сб**. [Текст] / Э.С. Атрощенко, А.Е. Розен, Р.Х. Хафизов // Технический прогресс в атомной промышленности. Сер.: Организация производства и прогрессивная технология в приборостроении. - Вып.6 (245), М.: 1991. - С. 6.

64. **Адаменко, Н. А. Взрывная обработка металлополимерных композиций: монография** [Текст]: учеб. пособие для вузов / Н. А. Адаменко, А. В. Фетисов, А. В. Казуров; ВолгГТУ. – Волгоград: Волгогр. науч. изд–во, 2007. – 240 с

65. **Крыжановский, В. К. Технические свойства полимерных материалов** [Текст] / : уч.–справ. пос. / В. К. Крыжановский и [др.] // СПб.: Изд–во «Профессия», 2003. – 240 с.

66. **Аскадский, А. А. Физико–химия полиарилатов** [Текст]: учеб. пособие для вузов / А. А. Аскадский. – М.: Химия, 1968. – 216 с.

67. **Аскадский, А. А. Структура и свойства теплостойких полимеров** [Текст]: учеб. пособие для вузов / А. А. Аскадский. – М.: Химия, 1981. – 320 с.

68. **Устинов, В. А. Применение композиционных материалов с термопластичной матрицей** [Текст]: учеб. пособие для вузов / В. А. Устинов, Э. Я. Бейдер // Конструкции из композиционных материалов. – 1991. – Вып. 1. – С. 21–26

69. **Головкин, Г. С. Научные основы производства изделий из термопластичных композиционных материалов** [Текст]: учеб. пособие для вузов / Г. С. Головкин и В. П. Дмитренко // М.: РУСАКИ. – 2005. – 472 с.

70. **Ениколопов, Н. С. Принципы создания полимерных композиционных материалов** [Текст]: учеб. пособие для вузов / Н. С. Ениколопов и [др.] // М.: Химия. – 1990. – 238 с.

Министерство образования и науки РФ
ФГБОУ ВО «Пензенский Государственный Университет»
Кафедра «Сварочное, литейное производство и материаловедение»

Направление подготовки — 22.04.01 «Материаловедение и технология материалов»
(код и наименование)

Профиль — «Материаловедение и технология новых материалов»
(наименование)

МАГИСТЕРСКАЯ ДИССЕРТАЦИЯ
на тему:

«Особенности формирования структуры и свойств керамики состава ЦТС при взрывном прессовании и спекании»

Выполнила:
студентка гр.16МТм1
Свечникова Е.И.

Руководитель:
профессор
Мещеряков А.С.

Пенза 2018

ЦЕЛЬ И ЗАДАЧИ РАБОТЫ

Целью данной работы является выявление особенности формирование структуры и свойств керамики состава ЦТС при взрывном прессовании и спекании.

Основные задачи:

– исследовать влияние параметров взрывного прессования на структуру и свойства получаемых материалов;

– выявить особенности технологии спекания керамических заготовок после взрывного прессования;

– исследовать связь между параметрами взрывного прессования, спеканием, фазовым составом и эксплуатационными свойствами изделий;

– использовать полученные результаты для последующей углубленной разработки технологии взрывного прессования и расширения поля ее применения.

АКТУАЛЬНОСТЬ РАБОТЫ

Наряду с традиционными керамическими материалами широкое распространение приобретают керамические материалы на основе пьезокерамики системы ЦТС, обладают повышенной структурной чувствительностью. Это связано с тем, что основные эксплуатационные характеристики улучшаются с понижением пористости, измельчением зерна. В этой связи эффективным является технология взрывного прессования, реализующая высокоэнергетические, термомеханические воздействия, способствующие активации исходного материала и получению изделий высокой плотности и прочности.

Вместе с тем применение технологии взрывного прессования в производстве изделий из керамических и материалов сдерживается рядом особенностей. Для выбора технологических параметров взрывного прессования необходимо знать механизмы уплотнения порошковых материалов и учитывать их влияние на конечные свойства заготовок. Решение поставленных вопросов требует проведения комплексных исследований с целью выявления особенностей влияния режимов взрывного прессования на структуру и физико – механические свойства керамических материалов системы ЦТС.

ОСНОВНЫЕ ЗАДАЧИ ИССЛЕДОВАНИЯ

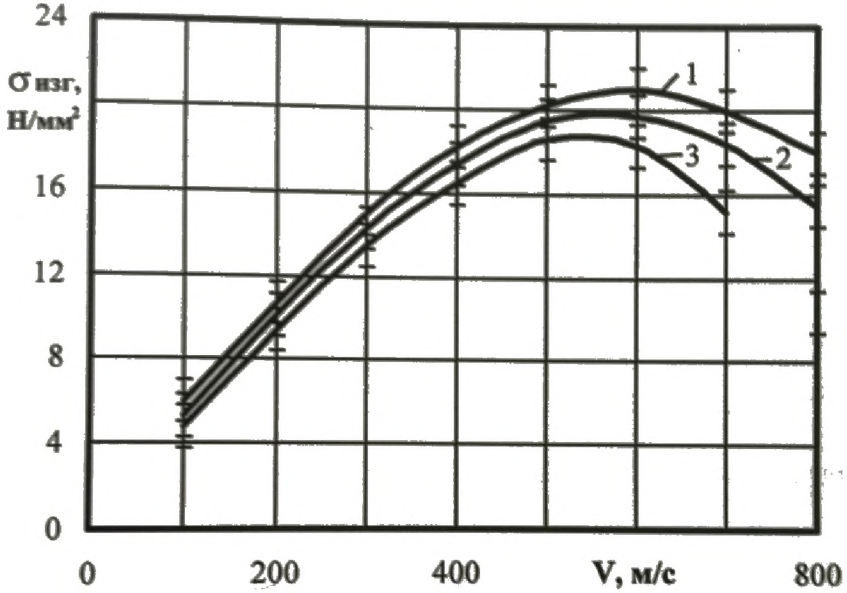


Рисунок 1 – Зависимость прочности порошковых заготовок от скорости взрывного прессования

1–данные по работе [47];

2–данные по работе [36];

3–данные по работе [41]

Таблица 1 – Результаты расчета энергии подпрессовки при различных условиях нагружения

Анализируемый источник информации	Скорость взрывного нагружения V, м/с							
	100,0	200,0	300,0	400,0	500,0	600,0	700,0	800,0
	Энергия подпрессовки в отраженной волне $E_{от}$, %							
[47]	12,0	11,0	13,0	11,0	14,0	12,0	14,0	16,0
[36]	2,0	6,0	7,0	5,0	6,0	7,0	6,0	12,0
[41]	20,0	29,0	33,0	32,0	31,0	35,0	37,0	39,0

ПРИНЦИПИАЛЬНЫЕ СХЕМЫ ПОЛУЧЕНИЯ ЗАГОТОВОК РАЗЛИЧНОЙ ГЕОМЕТРИЧЕСКОЙ ФОРМЫ

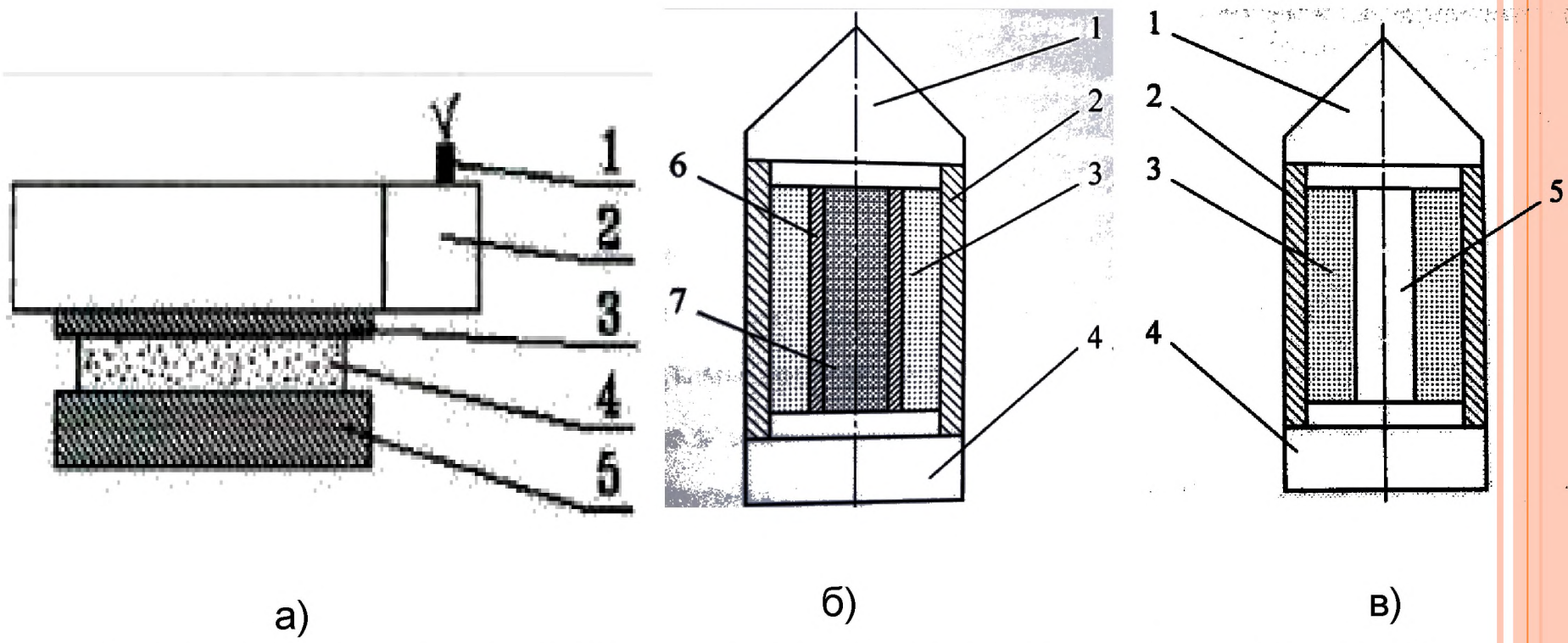


Рисунок 2 – Принципиальные схемы получения заготовок различной геометрической формы

а) – плоской формы; б) , в) – цилиндрической формы.

1 – электродетонатор; 2 – заряд ВВ; 3 – пластина – поршень; 4 – прессуемый порошок; 5 – пластина – основание; 6 – ампула; 7 – стержень.

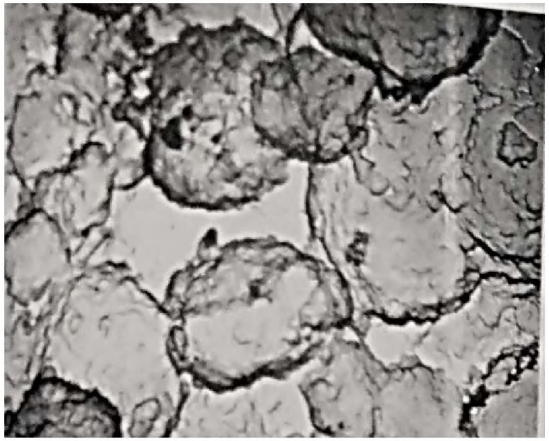
1 – обтекатель; 2 – гильза (пластина – поршень); 3 – прессуемый порошок; 4 – заглушка; 5 – цельнометрический сытержень; 6 – стержень – труба; 7 – балластный материал.

ДАННЫЕ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

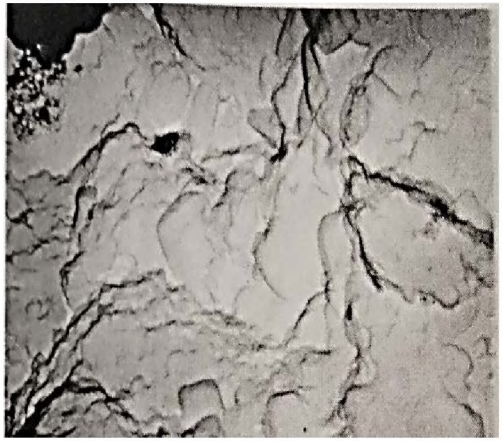
Схема взрывного нагружения	Энергия подпрессовки в отраженной волне $E_{от}$, %			
	<5	<10	15…20	40...50
Плоская	+	–	+	+
Ампульная (трубные заготовки с цельнометаллическим стержнем)	–	+	+	+
Ампульная (трубные заготовки со стержнем, заполненным балластным материалом	–	+	+	+

Таблица 2–Величина энергии подпрессовки в отраженной волне для различных схем нагружения

ДЕЙСТВИЕ ВЗРЫВНОГО ПРЕССОВАНИЯ НА СОСТОЯНИЕ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ МАТЕРИАЛА



а) ×10000



б) ×10000

в) ×10000

г) ×10000

Рисунок 3 −Микрофактографические снимки керамики системы ЦТС −19
а) – V = 220 м/с; б) – V = 300 м/с; в) – V = 380 м/с; г) – V = 460 м/с

ОПТИМИЗАЦИЯ ПАРАМЕТРОВ ВЗРЫВНОГО ПРЕССОВАНИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Схема нагружения		Энергия подпрессовки в отраженной волне E_{ox}, %	Оптимальные показатели физико-механических свойств		
			Прочность $\sigma_{изг}$, Н/мм^2	Размер частиц Lcp[1], мкм	Доля транскристаллитного излома, %
Плоская		<5	20,2	0,31	11,0
		15...20	22,4	0,49	13 ,0
		45...50	16,7	0,85	17,0
АМПУЛЬНАЯ	Цилиндрические заготовки	<10	6,5	2,0	0,0
		15...20	17,2	1,5	1,0
		45...50	13,1	3,5	2,0
	Трубные заготовки с цельнометаллическим стержнем	<10	22,5	0,43	15,0
		15...20	24,9	0,54	20 ,0
		45...50	17,8	1,08	25 ,0
	Трубные заготовки со стержнем, заполненным балластным материалом	<10	21,0	0,45	15 ,0
		15...20	23,4	058	17 ,0
		45...50	18,6	1,2	21,0

Таблица 3 – Оптимальные значения показателей физико-механических свойств заготовок, полученных по различным схемам взрывного нагружения

ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ И СКОРОСТИ НАГРЕВА НА СОСТОЯНИЕ ТОНКОЙ СТРУКТУРЫ КЕРАМИЧЕСКИХ ЗАГОТОВОК

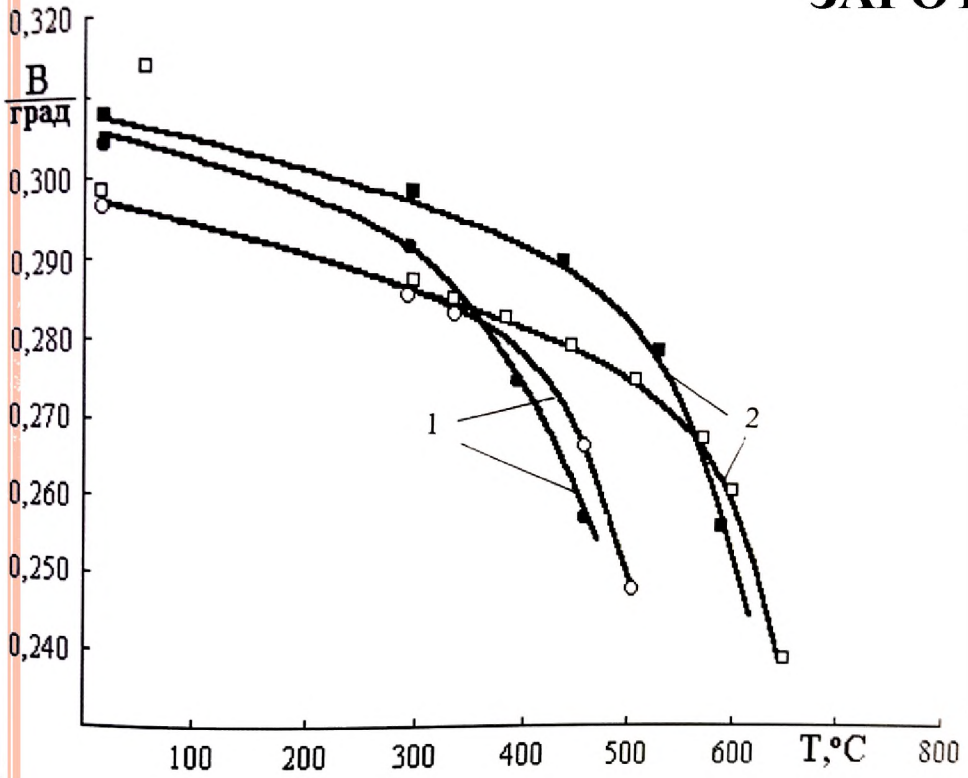


Рисунок 4 – Уширение рентгеновских дифракционных линий на малых углах отражения при различных скоростях подъема температуры

1 – скорость подъема температуры 100 град/час;
– скорость подъема температуры 1000 град/час;
○,□ – образцы после взрывного прессования;
●,■ – образцы после ударно – волновой активации.

Марка материала	Технология получения образцов	Температура начала снижения физического уширения рентгеновских дифракционных линий			
		20 < 50°		20 >50°	
		100 град/час	1000 град/час	100 град/час	1000 град/час
ЦТС-19	ВП	420,0	620,0	410,0	615,0
	УВА	395,0	615,0	385,0	605,0

Таблица 4 –Результаты рентгенографических исследований по влиянию скорости нагрева на температуру отжига материала

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО – МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЗАГОТОВОК ИЗ КЕРАМИКИ СИСТЕМЫ ЦТС ПОСЛЕ ВЗРЫВНОГО ПРЕССОВАНИЯ И СПЕКАНИЯ

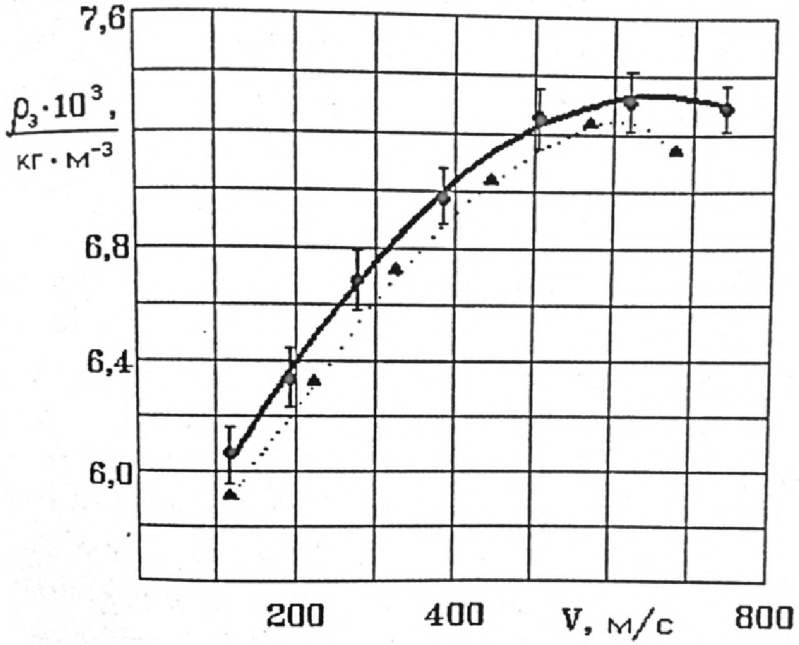


Рисунок 5 – Зависимость плотности порошковых заготовок от скорости

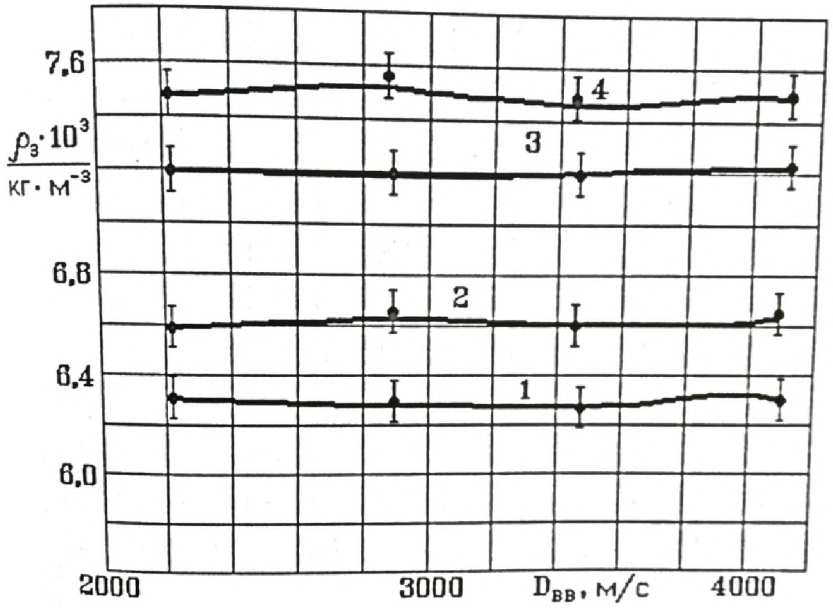


Рисунок 6 – Зависимость плотности порошковых заготовок от скорости детонации взрывчатого вещества

1 – скорость прессования 140 м/с;
2 - 220 м/с;
3 - 380 м/с;
4 - 540 м/с

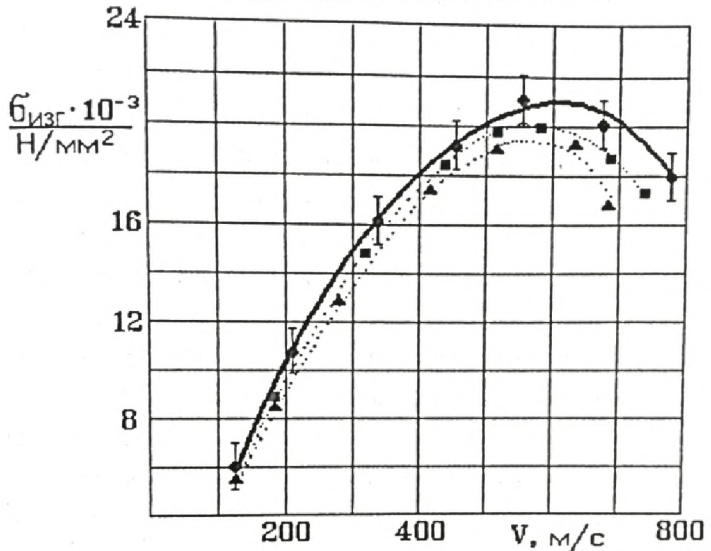
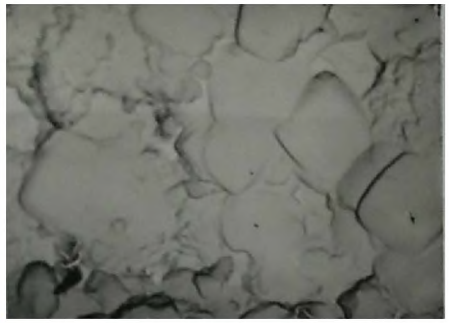
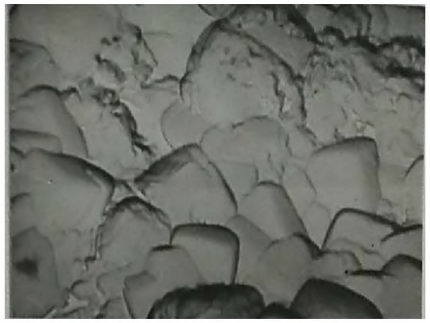


Рисунок 7 – Зависимость прочности порошковых заготовок от скорости взрывного прессования.

ИССЛЕДОВАНИЕ ФИЗИКО – МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЗАГОТОВОК ИЗ КЕРАМИКИ СИСТЕМЫ ЦТС ПОСЛЕ ВЗРЫВНОГО ПРЕССОВАНИЯ И СПЕКАНИЯ

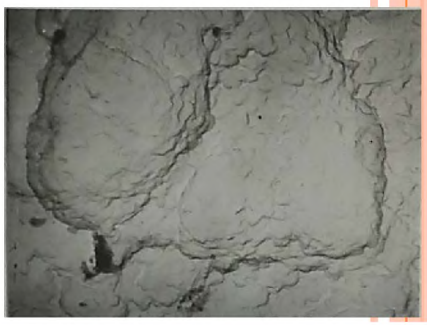


а) ×10000

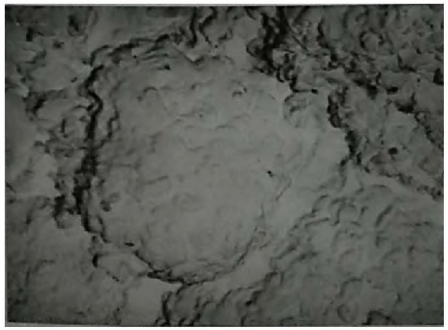


б) ×10000

в) ×10000



г) ×10000



д) ×10000

е) ×10000

Рисунок 8 – Микрофрактограммы поверхности излома керамики при различных скоростях взрывного прессования

а) – V = 220 м/с; б) – V = 300 м/с; в) – V = 380 м/с;
г) – V = 460 м/с; д) – V = 540 м/с; е) – V = 620 м/с.

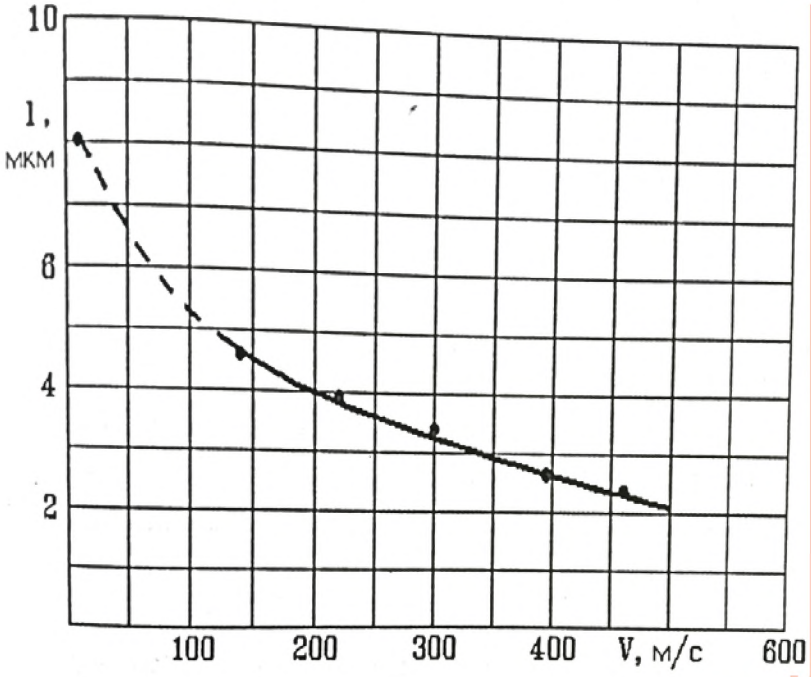


Рисунок 9 – Зависимость среднего размера частиц керамики в зависимости от скорости прессования.

ОБЩИЕ ВЫВОДЫ

1. Изучены параметры взрывного нагружения и способов уплотнения при ударно – волновой обработки порошковых заготовок на их структуру и физико – механические свойства. Установлено, что взрывное нагружение способствует получению заготовок с высокой плотностью (до 98 %) и прочностью. Показано, что технологичным и эффективным способом управления структурой и физико – механическими свойствами пьезокерамических заготовок при взрывном прессовании и ударно – волновой активации является регулирование величиной относительной плотности после прессования и энергией подпрессовки в отраженной волне.

2. Выявлен характер изменения состояния кристаллической структуры материала в зависимости от температуры и скорости нагрева. Показано, что нагрев со скоростью 150 град/час приводит к аннигиляции дефектов кристаллического строения, снижению их концентрации и уменьшению количества активно действующих источников и стоков вакансий при температурах свыше 385...435 °С, а при скорости подъёма температуры 1000 град/час - при 590...625 °С.

3. Установлены зависимости между параметрами ударно – волнового нагружения, режимами спекания, структурой и свойствами порошковых заготовок. Выявлены особенности структурообразования СКМ, полученной по технологии ударно – волновой обработки. Показано, что взрывное нагружение способствует увеличению прочности изделий в 1,2... 1,4 раза в следствие меньшей величины пористости, создания в материале мелкозернистой структуры и с более прочной связью между частицами, отсутствием стеклофазы на межзёренных границах.

4. Провели исследование физико – механических свойств заготовок из керамики системы ЦТС после взрывного прессования и спекания и выявили, что прочность образцов повышается с увеличением скорости детонации, но в тоже время наблюдается тенденция к понижению максимальных ее значений. Фактически можно утверждать, что эти значения снижения плотности при > 620 м/с и прочности > 600 м/с является верхним ограничением, после которого заготовка будет получаться не качественной, что в тоже время если проводить активированное прессование, то растрескивание формовки не является лимитирующим фактором.

ПУБЛИКАЦИИ

1. Климова, Е.И. История развития технологии взрывной обработки металлических и других материалов, в частности порошковых [Текст] / Е.И. Климова, А.С. Мещеряков // Надежность и качество. Труды международного симпозиума: сб. статей. – Пенза, 2018. – С. 245 – 246.

2. Климова, Е.И. К вопросу об активированном спекании промышленных порошков [Текст] / Е.И. Климова, А.С. Мещеряков // Надежность и качество. Труды международного симпозиума: сб. статей. – Пенза, 2018. – С. 365 – 366.

Спасибо за внимание!!!