

А.В. Рагуля
В.В. Скороход

**КОНСОЛИДИРОВАННЫЕ
НАНОСТРУКТУРНЫЕ
МАТЕРИАЛЫ**



А.В. РАГУЛЯ, В.В. СКОРОХОД

КОНСОЛИДИРОВАННЫЕ НАНОСТРУКТУРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

*ПРОЕКТ
“НАУКОВА КНИГА”*

КИЕВ НАУКОВА ДУМКА 2007

В монографии рассмотрен один из самых обширных классов наноструктурных систем — консолидированные материалы, а также методы их получения и многочисленные приложения. На основании многолетнего опыта работы авторов с наноразмерными частицами, консолидированными объектами и в соответствии с современными достижениями науки систематизированы данные о строении материалов, размер структурных элементов которых (зерен, пор, доменов, сегрегаций и др.) составляет менее 100 нм. Описаны основные методы консолидации наноструктурных материалов с позиции конкуренции между уплотнением и ростом зерен. Обобщены сведения о проявлении размерных эффектов в физических, химических, механических и других свойствах наноструктурных материалов, о потенциальных областях их использования в современной технике, электронике и медицине во взаимосвязи с особенностями строения, получения и свойствами.

Для научных, инженерно-технических работников, аспирантов, студентов университетов, специализирующихся в области физики, химии, механики и материаловедения наноструктурных материалов.

У монографії розглянуто один із найбільших класів наноструктурних систем — консолідовані матеріали, а також методи їх отримання та численні застосування. На основі багаторічного досвіду роботи авторів з нанорозмірними частинками, консолідованими об'єктами та відповідно до сучасних досягнень науки систематизовано дані щодо будови матеріалів, розмір структурних елементів яких (зерен, пор, доменів, сегрегацій тощо) становить менш як 100 нм. Описано основні методи консолідації наноструктурних матеріалів з позиції конкуренції між ущільненням і ростом зерен. Узагальнено відомості про проявлення розмірних ефектів у фізичних, хімічних, механічних та інших властивостях наноструктурних матеріалів, про потенційні галузі їх використання у сучасній техніці, електроніці та медицині у взаємозв'язку з особливостями будови, отримання і властивостями.

Для наукових, інженерно-технічних працівників, аспірантів, студентів університетів, які спеціалізуються у галузі фізики, хімії, механіки та матеріалознавства наноструктурних матеріалів.

Рекомендовано к печати ученым советом Института проблем материаловедения им. И.Н. Францевича НАН Украины

Р е ц е н з е н т член-корреспондент НАН Украины Ю.Н. Коваль

Видання здійснене за державним контрактом на випуск наукової друкованої продукції

Научно-издательский отдел медико-биологической, химической и геологической литературы

Редакторы Н.А. Серебрякова, Л.В. Сивай

229452

ISBN 978-966-00-0623-2

© А.В. Рагуля, В.В. Скороход, 2007

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	5
ВВЕДЕНИЕ.....	8
<i>Глава 1.</i>	
ОСОБЕННОСТИ СТРУКТУРЫ КОНСОЛИДИРОВАННЫХ ПОРОШКОВЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ.....	13
1.1. Общая характеристика консолидированных наноматериалов.....	13
1.2. Зерна, слои, включения и поры в консолидированных наноматериалах.....	22
1.3. Дефекты, поверхности раздела, пограничные сегрегации.....	27
1.4. Размерные эффекты.....	32
1.4.1. Диффузия в наноструктурных материалах.....	32
1.4.2. Особенности диффузионно контролируемой деформации наносистем.....	35
1.4.3. Фазовые превращения в наноструктурных системах.....	39
1.4.4. Фазовые переходы под давлением.....	44
1.5. Движущие силы спекания. Особенности действия механизмов спекания нанопорошков, Скейлинг Херринга.....	49
1.5.1. Поверхностная энергия в наносистемах.....	51
1.5.2. Условия равновесия на границе двух фаз, разделенных искривленной поверхностью.....	56
1.5.3. Кинетические коэффициенты массопереноса.....	59
1.5.4. Особенности механизмов спекания наночастиц.....	63
1.5.5. Закон масштабов Херринга.....	66
1.6. Рост зерен. Коалесценция, коагуляция наночастиц.....	69
1.6.1. Рост частиц и зерен на начальной стадии консолидации.....	70
1.6.2. Рост зерен на конечной стадии консолидации.....	76

Глава 2.

ОСНОВЫ КОНСОЛИДАЦИИ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

МАТЕРИАЛОВ	95
2.1. Общая характеристика и классификация методов консолидации	95
2.2. Методы предварительного формования наночастиц	99
2.2.1. Осмотическая консолидация	101
2.2.2. Фильтрация под давлением	101
2.2.3. Литье лент или пленок	102
2.2.4. Электрофорез	103
2.2.5. Холодное прессование нанокристаллической керамики	106
2.2.6. Размер пор и его влияние на поведение пористого тела при уплотнении	108
2.3. Консолидация в жесткой матрице	110
2.3.1. Спекание под высоким давлением	112
2.3.2. Горячее прессование и горячее изостатическое прессование	135
2.3.3. Спекание ковкой	138
2.3.4. Электроразрядное спекание. Спекание, активированное внешним полем. Электроспекание	144
2.3.5. Спекание в ударных волнах	167
2.4. Консолидация с предварительным формованием	170
2.4.1. Традиционное спекание	170
2.4.2. Метод управляющей траектории спекания	192
2.4.3. Спекание с контролируемой скоростью уплотнения	202
2.4.4. Примеры перспективного применения СКСУ	214
2.5. Консолидация в свободной форме	228
2.5.1. Общие представления о лазерном спекании	228
2.5.2. Формирование нанодисперсной структуры материала в результате лазерного нагрева порошка	231

Глава 3.

СВОЙСТВА КОНСОЛИДИРОВАННЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ

МАТЕРИАЛОВ	238
3.1. Общая характеристика размерного эффекта	238
3.2. Механические свойства. Сверхпластичность	240
3.2.1. Ползучесть наноструктурных консолидированных систем	247
3.2.2. Модуль Юнга	248
3.3. Теплопроводность	251
3.4. Диэлектрические и магнитные свойства	254
3.4.1. Размерный эффект в сегнетоэлектриках	256
3.4.2. Размерный эффект в наноферромагнетиках	263
3.4.3. Суперпараферроики	269
3.5. Термическая стабильность наноматериалов	272
3.6. Механические свойства нанокомпозитов	277
3.6.1. Механизмы упрочнения керамики	280
3.6.2. Упрочнение с помощью пластической фазы	284
3.6.3. Упрочнение волокнами	285
3.6.4. Упрочнение вследствие микрорастрескивания	287

*Глава 2.***ОСНОВЫ КОНСОЛИДАЦИИ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

ОСНОВЫ КОНСОЛИДАЦИИ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ	95
2.1. Общая характеристика и классификация методов консолидации.....	95
2.2. Методы предварительного формования наночастиц.....	99
2.2.1. Осмотическая консолидация	101
2.2.2. Фильтрация под давлением	101
2.2.3. Литые ленты или пленки.....	102
2.2.4. Электрофорез.....	103
2.2.5. Холодное прессование нанокристаллической керамики	106
2.2.6. Размер пор и его влияние на поведение пористого тела при уплотнении	108
2.3. Консолидация в жесткой матрице.....	110
2.3.1. Спекание под высоким давлением	112
2.3.2. Горячее прессование и горячее изостатическое прессование	135
2.3.3. Спекание ковкой.....	138
2.3.4. Электроразрядное спекание. Спекание, активированное внешним полем. Электроспекание	144
2.3.5. Спекание в ударных волнах.....	167
2.4. Консолидация с предварительным формованием	170
2.4.1. Традиционное спекание.....	170
2.4.2. Метод управляющей траектории спекания.....	192
2.4.3. Спекание с контролируемой скоростью уплотнения	202
2.4.4. Примеры перспективного применения СКСУ.....	214
2.5. Консолидация в свободной форме	228
2.5.1. Общие представления о лазерном спекании	228
2.5.2. Формирование нанодисперсной структуры материала в результате лазерного нагрева порошка	231

*Глава 3.***СВОЙСТВА КОНСОЛИДИРОВАННЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

СВОЙСТВА КОНСОЛИДИРОВАННЫХ НАНОСТРУКТУРНЫХ МАТЕРИАЛОВ	238
3.1. Общая характеристика размерного эффекта	238
3.2. Механические свойства. Сверхпластичность.....	240
3.2.1. Ползучесть наноструктурных консолидированных систем.....	247
3.2.2. Модуль Юнга.....	248
3.3. Теплопроводность	251
3.4. Диэлектрические и магнитные свойства.....	254
3.4.1. Размерный эффект в сегнетоэлектриках.....	256
3.4.2. Размерный эффект в наноферромагнетиках.....	263
3.4.3. Суперпараферроики	269
3.5. Термическая стабильность наноматериалов	272
3.6. Механические свойства нанокомпозитов	277
3.6.1. Механизмы упрочнения керамики	280
3.6.2. Упрочнение с помощью пластической фазы.....	284
3.6.3. Упрочнение волокнами	285
3.6.4. Упрочнение вследствие микрорастрескивания	287

Глава 4.

ПРИМЕНЕНИЕ КОНСОЛИДИРОВАННЫХ НАНОМАТЕРИАЛОВ	291
4.1. Состояние рынка консолидированных наноматериалов	291
4.2. Миниатюризация электронных устройств	294
4.2.1. Пассивная электроника	294
4.2.2. Сегнетоэлектрические чипы памяти для компьютеров	297
4.3. Наномагнетики	300
4.4. Топливные ячейки на основе оксидов металлов	307
4.4.1. Высокотемпературные топливные ячейки	307
4.4.2. Литиевые батареи	311
4.5. Конструкционные, инструментальные и триботехнические материалы	314
4.6. Пористые материалы со специальными физико-химическими свойствами	323
4.7. Нанобиокерамика	327
4.8. Нано- и микробиокерамика для радиотерапии	331
Summary	334
СПИСОК ПРИНЯТЫХ СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ	337
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	340

CONTENTS

Contents	5
Foreword	5
Introduction	8
<i>Chapter 1</i>	
FEATURE OF STRUCTURE OF POWDER NANOMATERIALS	13
1.1. General characteristics of consolidated nanomaterials	13
1.2. Grains, layers, inclusions and pores in consolidated materials	22
1.3. Defects, interfaces, grain boundary segregations	27
1.4. Size effects	32
1.4.1. Diffusion in nanostructured materials	32
1.4.2. Features of diffusion-controlled deformation of nanomaterials	35
1.4.3. Phase transformations in nanostructured systems	39
1.4.4. Phase transformations under pressure	44
1.5. Sintering driving forces. Features of sintering mechanisms in nanopowders. Herring's scaling law	49
1.5.1. Surface energy in nanosystems	51
1.5.2. Equilibrium conditions on a boundary of two phases separated by curved surface	56
1.5.3. Kinetic coefficients of mass transport in the gradient of chemical potential	59
1.5.4. Features of nanoparticle' sintering	63
1.5.5. Herring's scaling law	66
1.6. Grain growth. Coalescence, coagulation of nanoparticles	69
1.6.1. Growth of particles and grains on the initial stage of consolidation	70
1.6.2. Grain growth on the final stage of consolidation	76
<i>Chapter 2</i>	
FUNDAMENTALS OF CONSOLIDATION OF NANO-STRUCTURED MATERIALS	95
2.1. General characteristic and classification of consolidation methods	95
2.2. Methods for preliminary forming of nanoparticles	99
2.2.1. Osmotic consolidation	101
2.2.2. Filter-pressing	101
2.2.3. Tape and film casting	102
2.2.4. Electrophoresis	103
2.2.5. Cold compacting of nanocrystalline ceramics	106
2.2.6. Pore size and its effect on behaviour of porous body under compaction	108

2.3. Consolidation in rigid matrix	110
2.3.1. Sintering under high pressure.....	112
2.3.2. Hot pressing and hot isostatic pressing	135
2.3.3. Sinter-forging	138
2.3.4. Electric discharge sintering. Spark plasma sintering. Electric sintering ...	144
2.3.5. Shock-wave sintering	167
2.4. Consolidation with preliminary compacting.....	170
2.4.1. Conventional sintering	170
2.4.2. Method of controlling sintering trajectory	192
2.4.3. Compacting rate-controlled sintering	202
2.4.4. Examples of perspective use of CRCS	214
2.5. Free-form consolidation	228
2.5.1. General introduction of laser sintering	228
2.5.2. Formation of nanostructured materials under laser sintering.....	231
<i>Chapter 3</i>	
PROPERTIES OF CONSOLIDATED NANOSTRUCTURED MATERIALS	238
3.1. Characteristics of size effect.....	238
3.2. Mechanical properties. Superplasticity.....	240
3.2.1. Creep of consolidated nanostructured materials.....	247
3.2.2. Yong modulus	248
3.3. Thermal conductivity	251
3.4. Dielectric and magnetic properties	254
3.4.1. Size effect in ferroelastics.....	256
3.4.2. Size effect in ferromagnetic.....	263
3.4.3. Superparaferroics	269
3.5. Thermal stability of nanomaterials.....	272
3.6. Mechanical properties of nanocomposites.....	277
3.6.1. Mechanisms of strengthening in ceramics	280
3.6.2. Strengthening with the aid of ductile matrix	284
3.6.3. Strengthening by fibers	285
3.6.4. Toughening by microcracking	287
<i>Chapter 4</i>	
APPLICATION OF CONSOLIDATED NANOMATERIALS.....	291
4.1. Market conditions for consolidated nanomaterials	291
4.2. Miniaturization of electronic devices	294
4.2.1. Passive electronic components.....	294
4.2.2. Ferroelectric non-volatile memory for computers	297
4.3. Nanomagnetics.....	300
4.4. Fuel cells based on metal oxides.....	307
4.4.1. High-temperature fuel cells	307
4.4.2. Lithium batteries	311
4.5. Structured, instrumental and tribo-technical materials	314
4.6. Porous materials with specific physicochemical properties	323
4.7. Nanobioceramics	327
4.8. Nano- and microbioceramics for radio-therapy	331
Summary	334
LIST OF ABBREVIATIONS AND CONVENTIONS	337
REFERENCES	340